Die anorganischen Bestandtheile

der

LEBER UND MILZ

und

ler meisten anderen thierischen Drüsen.

Ein Beitrag

ım physiologischen Zusammenhang zwischen Leben und Leiche.

Von der Universität Würzburg

gekrönte Preisschrift

von

Dr. Heinrich Oidtmann.

Mit einem Vorwort

von

Dr. Scherer,

önigl. Bayer. ord. Professor der Chemie und Physiologie an der Universität Würzburg.

LINNICH 1858.

Druck und Verlag von C. Quos.

Imprimatur!

Dr. Rienecker,
h. t. decanus.

Wirceburgi, 15. Juli 1858.

Motto: „— Keine Vernichtung in der Natur: wir s[illegible]
und finden die Trümmer verwitterter Fels[illegible]
den rauchenden Ruinen des organischen Leb[illegible]"

Seinem

verehrtesten Lehrer und Gönner, Herrn

Prof. Dr. SCHERER

und

Dem

Königl. Bayrischen Regierungsrath, Herrn

HENNER

aus Hochachtung und Dankbarkeit gewidmet

von dem

Verfasser.

Vorrede.

Wie der Pflanzen- so ist auch der Thierorganismus der Qualität und Quantität nach an eine Reihe anorganischer, sogenannter Mineralstoffe gebunden, bei deren Fehlen er sich nicht entwickeln kann, deren etwaiges Uebermaass er entweder nicht aufnimmt, oder möglichst bald wieder ausscheidet. Die chemischen Untersuchungen der letzten zehn Jahre haben hierüber theilweise sehr merkwürdige Aufschlüsse geliefert und nachgewiesen, dass insbesondere gewisse Gewebe und Flüssigkeiten bezüglich des Vorkommens von Kali- und Natron-Verbindungen, von Chlormetallen und phosphorsauren Alkalien ganz bestimmte Verhältnisse darbieten. Als den organisch-chemischen Bestandtheilen der drüsigen Organe erst in der jüngsten Zeit mehr Aufmerksamkeit zugewendet wurde, musste sich bald auch das Bedürfniss rege machen, genauere Kenntniss von den anorganischen Bestandtheilen derselben sowohl in qualitativer als quantitativer Beziehung zu erhalten. Diese in der physiologischen Chemie vorhandene Lücke war es, die die medizinische Fakultät der Würzburger Universität veranlasste, für das Jahr 18$^{55}/_{56}$ eine Preisaufgabe aufzustellen, die von dem Verfasser dieser Schrift zu lösen unternommen wurde, welche Arbeit nach dem Urtheile dieser Fakultät auch als *des Preises würdig* erkannt worden ist.

Da der Verfasser die für diese Bearbeitung nöthigen chemischen Arbeiten fast sämmtlich in dem unter meiner

Leitung stehenden Universitäts-Laboratorium ausgeführt hat, und ich daher den Fleiss und die Sorgfalt, welche derselbe dieser Arbeit widmete, täglich zu verfolgen Gelegenheit hatte, so entspreche ich um so lieber dem Wunsche desselben, diese Arbeit mit einem kleinen Vorworte zu begleiten.

Die angewendeten Methoden der Analyse sind sogar bis auf die Art der Berechnung der Resultate, so genau und deutlich von dem Verfasser beschrieben, dass vielleicht dieser Theil der Schrift manchem, der mit derartigen Versuchen sich zu beschäftigen anfängt, als ein nützlicher Leitfaden dienen kann. Jeder, der den Werth genauer Analysen für die Wissenschaft zu würdigen, aber auch die Zeit und Geduld, welche solche Arbeiten erheischen, zu beurtheilen weiss, wird es dem Verfasser Dank wissen mit solcher Ausdauer diese Arbeit durchgeführt zu haben. Dass auch hier noch Manches zu ergänzen und weiter zu verfolgen übrig bleiben musste, versteht sich von selbst. Ist es ja doch eines der allgemeinsten Resultate wissenschaftlicher Untersuchungen, dass sich an die erfolgte Lösung und Beantwortung einer an die Natur gerichteten Frage stets wieder neue zu stellende Fragen anknüpfen, und dass ein Ende der Forschung gar nicht abzusehen ist.

Würzburg, im April 1858.

Prof. Dr. Scherer.

Vorrede des Verfassers.

Durch die Analyse im weitesten Sinne des Wortes charakterisirt sich die Richtung der naturforschenden Wissenschaft unseres Jahrhunderts. Von der Isolirung der organischen Zellenkerne bei der embryonalen Entwicklung dieser Organisationskeime bis herab zur Elementaranalyse der pflanzlichen wie thierischen Leichentheile fusst heut zu Tage alle Diagnostik physiologischer und pathologischer Vorgänge auf Analyse. Während die graue Vorzeit die Asche ihrer Generationen in geheiligte Urnen füllte und in gewisser Scheu und Ehrfurcht mit Thränen netzte; während die christliche Religion ihr gläubiges Requiescat über die modernden Gebeine der Verstorbenen ruft und die Profanation des geweihten Leichenfeldes verpönt; trägt die fortschreitende Wissenschaft des neunzehnten Jahrhunderts keinen Augenblick Bedenken, die Vogelscheuche der Friedhöfe zu ignoriren und gleichsam die Deckel der Aschenkrüge zu lüften, vor denen die Alten nur trostlos zu jammern wussten; und vor ihrer entlarvenden Hand sind selbst die modernden Leichenreste in den Todtengrüften nicht mehr sicher. Dieses unbegrenzte rücksichtlose Forschen lehrt uns der Kreislauf des Naturlebens: aus dem sogen. *Todtenreiche* der Pflanzen- wie der Thierwelt müssen das Leben

und seine Gesetze in ununterbrochener Reihenfolge nicht nur wieder erzeugt, gleichsam umgeschaffen, sondern auch von der Wissenschaft im Interesse der Wissenschaft und des *Lebens* erkannt und studirt werden. — Möge vorliegendes Werkchen dazu beitragen, das sich in neuester Zeit in der jüngeren medizinischen resp. naturforschenden Welt so auffallend kundgebende Streben nach dieser Richtung der physiologischen Studien in etwa zu fördern und zur Erforschung von Thatsachen anzueifern, die eingreifendere und werthvollere physiologische Rückschlüsse auf die Lebensvorgänge erlauben, als es die vorliegenden beschränkten Untersuchungsresulte meiner Aschenanalysen vermochten.

Die chemische Untersuchung der Organe und desjenigen Materials, welches als Substrat der Lebensprozesse die höchste Aufmerksamkeit des Naturforschers und Arztes auf sich ziehen muss, sind zwar erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit betrieben worden; dennoch haben dieselben so riesige Fortschritte gemacht und eine Reihe so glänzender Resultate für die Kenntniss der organischen Verrichtungen geliefert, dass diese Art von Forschungen sich vollkommen in der medizinischen Wissenschaft eingebürgert hat und nicht wenige Coryphäen der neueren Medizin zu ihren genialen Vertretern zählt. Eine grosse Reihe neuer organischen Körper sind dadurch bekannt geworden, und der Stoffwechsel, als hauptsächlichster Vorgang für die individuelle Erhaltung hat dadurch eine vorher nie bekannte Beleuchtung erhalten.

Mit je grösserem Eifer sich nun die bedeutendsten Kräfte auf das Studium des organischen Materials und der aus ihm hervorgehenden Abnutzungsstoffe warfen, um so mehr wurden eigentlich die mineralischen Bestandtheile der Organismen in neuester Zeit vernachlässigt und als untergeordnet betrachtet. Nichts desto weniger wurde immer von Zeit zu Zeit von einzelnen Forschern auch auf die Wichtigkeit der unorganischen Substanzen in dieser Beziehung aufmerksam gemacht (Clamer, Lotze, Beneke, Gorup-Besanez). Einzelne Spezialuntersuchungen haben nun auch bereits die hohe Wichtigkeit, gewisser Mineralstoffe dargethan (Scherer, Beneke) oder interessante Wechselbeziehungen zwischen bestimmten unorganischen Substanzen nachgewiesen (Schmidt Kali und Natron-Serum und Blutkörperchen). Zudem kommt noch, dass das normale Vorkommen gewisser Körper z. B. gewisser Schwermetalle, wie Kupfer, Mangan, Blei, Arsen, immer noch nicht hinreichend festgestellt ist, um sie physiologisch oder selbst gerichtlich-medizinisch

zu verwerthen und endlich die in der Pathologie eine so grosse Rolle spielende Ablagerung mineralischer Körper in einzelnen Organen und Organsystemen, welche ebenfalls so lange nicht vollständig verstanden werden können, bis das Studium der physiologischen Vorkommnisse die nöthigen Vorarbeiten hiezu geliefert hat.

Aus diesem Gesichtspunkte ohne Zweifel hat die hiesige medizinische Fakultät sich bewogen gefunden, als Preis-Aufgabe für das Jahr 1856

1) *eine genaue Bestimmung der anorganischen Bestandtheile in den wichtigsten Drüsen des Thierkörpers überhaupt;*
2) *wo möglich eine genaue quantitative Angabe der in der Milz und Leber vorhandenen einzelnen anorganischen Stoffe*

aufzustellen.

Soviel meine Kräfte und die verwendbare Zeit es erlaubten, habe ich die gestellte Doppeltaufgabe möglichst gedrängt zu lösen, und in vorliegender Schrift die Lösung derselben niederzulegen versucht. Bei der Beurtheilung dieser meiner Arbeit bitte ich zu berücksichtigen, dass bei der Kürze der Zeit es unmöglich in der Absicht der medizinischen Fakultät liegen konnte in der obigen Preisfrage das Resultat eines umfassenden comparativ statistischen Zahlentabellariums zu stellen, und ich daher manche Thierklasse leider ganz übergehen musste, andre nur annäherungsweise analysirte.

Wenn oben behauptet worden ist, dass in den bisherigen chemischen Untersuchungen der Organismen das unorganische Material zu oberflächlich behandelt worden sei, so findet dieser Satz schon in der Thatsache seine Begründung, dass dasselbe meist nur in Totalität als „Asche im Allgemeinen“ oder als „feuerfeste Bestandtheile“ aufgeführt wurde. Wer in den chemischen Laboratorien den alltäglichen Gang der zoochemischen Analyse zu verfolgen Gelegenheit oder wohl selbst gar die chemisch physiologische Praxis in die Hand genommen hat, der wird nicht in Abrede stellen, dass sicherlich die Majorität der Forscher, gelockt durch die reichlichen Entdeckungen, welche die strebsame Neuzeit aus dem ergiebigen Terrain der organischen Chemie zu Tage gefördert, sowie durch den unbegrenzten Spielraum für weitere wissenschaftliche Materialent-

larvungen, Combinationen und Hypothesen sich einer einseitigen Neigung zu ergeben pflegt, ausschliesslich die *organischen* Thierstoffe auf ihre engere Zusammensetzung und physiologische Bedeutung zu untersuchen; während andererseits der Chemicophysiologe, abgeschreckt durch die freilich oft absolute Unzuverlässigkeit seiner gewonnenen Thatsachen häufig die in den Organismen vorkommenden anorganischen Salze gleichsam als Schlake von den verwertheten organischen Bestandtheilen abschlemmt und in wohlverschlossenen Gläschen zur »spätern Spezialanalyse« reservirt, welche jedoch selten realisirt, vielmehr in der Regel einer freiwilligen Vergessenheit preisgegeben wird. Wohl hat allerdings die Experimentalchemie aus den anorganischen Antheilen des animalischen Körpers bisher nur kärgliche Resultate zur Ausfüllung der Systemlücken für Physiologie und Pathologie eruiren können; doch berechtigt dieses noch keineswegs zu dem Vorurtheile die anorganischen Salze ignoriren, oder sie gar positiv mit einer Art ketzerischer Intoleranz von dem zu untersuchenden thierischen Materialchaos ausschliessen zu dürfen. Es darf uns daher gewiss nicht auffallend erscheinen, wenn in jüngster Zeit hervorragende Celebritäten der chemischen Wissenschaft, aufmerksam auf die schon erwähnten in der Zoochemie vorherrschenden einseitigen Ueberstürzungen, die jüngeren Kräfte zur Uebernahme des bisher vernachlässigten anorganischen Materials anzuspornen suchen; und dieser berechnenden Einsicht allein verdanken wir die dahin zweckende parallele Richtung, welche die medizinischen Preisfragen der münchener, wie der würzburger Universität gleichzeitig erhalten haben.*)

Um einen Massstab zur vergleichenden Berechnung aufzustellen, wird ein einleitender Blick auf die Litteratur der zoochemischen Mineralanalyse überhaupt gerechtfertigt sein. Nur wenige Organsysteme, darunter aber besonders diejenigen, welche sich durch einen eminenten Gehalt an Mineralkörpern auszeichnen, zogen in diesem Betreff die Aufmerksamkeit der Chemiker so weit auf sich, dass einlässliche *qualitative*

---

*) Anm. des Verf. Während nämlich die würzburger Fakultät die Untersuchung der anorgan. Bestandtheile der Drüsen verlangte, stellte die münchener die Aufgabe, die anorganischen Bestandtheile der Fæces zu analysiren.

Prüfungen und Einzelbestimmungen der Mineralstoffe ausgeführt wurden. Vor allem waren es in dieser Beziehung die Knochen, welche schon bald, nachdem die Chemie eine hinreichende Ausbildung erlangt hatte, um Analysen so komplizirter Körper vornehmen zu können, solchen unterworfen wurden. Uebrigens hat man sich auch wohl zu hüten, den physiologischen Werth der zahllos existirenden vergleichenden Tabellen über den Salzgehalt des thierischen Skeletts zu hoch anzuschlagen, indem ja nicht immer physiologisches Interesse Motiv der Analyse war und daher auch weniger berücksichtigt wurde, sondern vielmehr materielle Ausbeutung z. B. von phosphorsaurem Kalk zu technischen Zwecken häufig die Analyse anregte mit Vernachlässigung der exact sondirenden Forschung nach »technisch nicht zu verwerthenden« noch unerwiesenen anorganischen Stoffen. Man begnügte sich im Anfang natürlicher Weise mit der *qualitativen* Untersuchung und musste deren Resultate schon als wichtige Fortschritte in der damals sich erst entwickelnden Thierchemie betrachten. Die Entdeckungen folgten sich jedoch rasch. Bald nachdem J. G. Gahn gefunden hatte, dass der Hauptbestandtheil der Knochenerde phosphorsaurer Kalk sei, erwiesen Fourcroy und Vauquelin die Gegenwart der phosphorsauren Magnesia in den Knochen. Natürlich war es, dass trotz des regen Eifers dieser Forscher gewisse in kleinen Quantitäten vorhandene und schwerer zu charakterisirende feuerfeste Bestandtheile sich den Wahrnehmungen eine Zeit lang entzogen, indem für sie schon eine Genauigkeit in der Unterscheidung, sowohl in qualitativer als in quantitativer Beziehung nöthig war, welche die Leistungsfähigkeit der damaligen Instrumente und Methoden überstieg. So taucht z. B. die Entdeckung Morichini's, dass sowohl fossiles Elfenbein, als auch der Schmelz der Zähne Fluorcalcium enthalte, um 30 Jahre später auf. Unverhältnissmässig rasch entwickelte sich inzwischen die Kunst der chemischen Untersuchung und mit ihr die Lehre von der Zusammensetzung thierischer Gebilde in den Händen des damals noch jungen Berzelius. Hatte auch er noch mit den Unvollkommenheiten der Technik und der Theorie zu kämpfen, lieferten auch ihm die erlernten Methoden der Analyse im Anfange noch unrichtige Resultate, so war er es doch selbst auch,

welcher jene Gebrechen verbesserte, so dass er bald im Stande war, die Quellen der fremden und eigenen Irrthümer anzugeben, früher gemachte Angaben zu corrigiren (Quantität der Flusssäure) und neue Wege zu lehren, auf welchen jene Irrthümer gemieden werden konnten. Ihm verdanken wir die ersten genauen Analysen der Knochen des Menschen und der höhern Thiere, ebenso des Zahnbeins und des Zahnschmelzes. Doch beschränkte er sich in seinen Untersuchungen vorzüglich auf den Menschen und den Ochsen. Unterdess hatte man auch in Frankreich, wo die Naturwissenschaften in relativ höher Blüthe standen, fortgefahren, die Zusammensetzung der Knochen und Zähne einlässlich zu studiren. Zwar legte man dort weniger Werth auf die durchgreifende, exacte Analyse, bezüglich der in den thierischen Organen schwach vertretenen Stoffe, als auf die vergleichende Bestimmung der hauptsächlichsten Materien in den verschiedenen Abtheilungen des Thierreichs, die man dagegen um so eifriger betrieb, und damit eine Art von vergleichender Chemie erhielt, welche durch beträchtliche Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung des Skeletts den Blick des Forschers z. B. in Bezug auf den Einfluss von Nahrung und Wohnung wesentlich erweiterte. So lieferte schon Lassaigne eine Tabelle über die Zusammensetsung der Zähne, in denen er allerdings nur organische Materie, durch Glühen phosphorsauren Kalk und kohlensauren Kalk bestimmt hatte, von 21 Thierarten. Für diese verhältnissmässig leicht auszuführende Bestimmungen mehrte sich bald das Interesse so zwar, dass die normal physiologische Zusammensetzung nicht nur des ganzen Skeletts für verschiedene Thier- und Altersklassen studirt wurde, sondern sogar alle einzelnen Knochen besondere vergleichende Prüfungen erlitten. So stellte z. B. Ries eine vergleichende Tabelle des Gehalts an organischer und unorganischer Materie auf für 14 verschiedene Knochen desselben Skeletts an Neugebornen und Erwachsenen. Als diese Vorstudien bereits eine erhebliche Ausdehnung gewonnen hatten, fing man auch allmälig an, die krankhaften Verhältnisse, welche in Bezug auf die quantitativen Vorkommnisse der unorganischen Stoffe beobachtet wurden, zu berücksichtigen. Eine der ersten Analysen osteomalazischer Knochen lieferte Bostock, welcher den phosphorsauren Kalk in einem osteoma-

lazischen Rückenwirbel von dem für vormal angenommenen Gehalt von 53% auf 13% reduzirt fand. Ihm folgte Marchand mit der Analyse der Knochen eines rhachitischen Kindes, Sebastien mit derjenigen arthritischer, Lassaigne und andere, bis endlich von Bibra durch seine bekannten zahlreichen, chemischen Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere »Schweinfurt 1844« für die histologisch anatomische und chemisch physiologische Kenntniss des animalischen Skelettes eine breitere Grundlage bereitete. Obschon nun diese Untersuchungen bis in die neueste Zeit für verschiedene pathologische Zustände fortgesetzt wurden, wenn auch einzelne spezielle Arbeiten, wie diejenigen über die Phosphornekrose von Frhrn. v. Bibra mit Recht eine grosse Berühmtheit erlangt haben, so dass man bereits in den Lehrbüchern der physiologischen Chemie Tabellen der verschiedenen Abweichungen von der Zusammensetzung der Knochen findet, so bleibt dennoch dem Arbeiter auf diesem Gebiete ein grosser Spielraum für künftige verdienstvolle Forschungen offen.

Mit der Entwickelung der neuen physiologischen Anschauungen über die Ernährungs-Vorgänge und der Erkenntniss der allernährenden Bedeutung und hohen Wichtigkeit des Blutes als der gemeinschaftlichen Quelle alles Materials, welches in den Organismen zur Verwerthung gelangt, fingen auch die chemischen Untersuchungen dieser Flüssigkeit an fortzuschreiten, und es wäre wohl schwer zu sagen, ob die Physiologie in dieser Beziehung mehr der Chemie oder umgekehrt diese der ersteren werthvollere Vorarbeiten geliefert habe. Beide gingen Hand in Hand, und errangen durch ihre Verbindung in verhältnissmässig kurzer Zeit die werthvollsten Aufklärungen. Wohl lag es hier in der Natur der Sache, dass die Aufmerksamkeit aller Forscher lange fast ausschliesslich auf die *organischen* Bestandtheile der Flüssigkeit gerichtet blieb, dass vor Allem die morphotischen Elemente, die von Leuwenkoek entdeckten Blutkörperchen und dann die eigenthümlichen Phänomene des spontanen Gerinnens und der Farbenveränderungen Gegenstände eifriger Studien wurden. Die *Summe* aller vorhandenen unorganischen Substanzen wurde zwar schon von den ersten Untersuchern immer als Blutasche, als feuerfeste Be-

standtheile angeführt, einlässlichere analysirende Prüfungen derselben nahm man aber erst vor, nachdem Eiweiss und Faserstoff in allen ihren chemischen Verhältnissen der elèmentaren Zusammensetzung, Löslichkeit und Reaktionen mit allen denkbaren Substanzen erkannt waren, und man sich endlich mit dem rothen Farbstoff des Blutes speziell beschäftigen konnte. Auch für diesen Körper wurde nun in der bisherigen Weise prozedirt. Gmelin und Tiedemann bemerkten zuerst seine Löslichkeit in Alkohol und gründeten auf dieses Verhältniss seine Reindarstellung, Engelhart unterwarf ihn den Einflüssen aller Reagentien, die damals im Gebrauche waren, behandelte ihn successive mit Säuren, Alkalien, Schwefelverbindungen, Metallsalzen, Gasen, und stellte so ein Bild seines chemischen Verhaltens her, ohne dass man jedoch im Stande gewesen wäre, sich daraus physiologische Lehrsätze von einiger Bedeutung herzuleiten, indem jenes Bild durch den Umstand seiner innigen Mengung mit einer Proteinsubstanz sich jeden Augenblick vor den Forscherblicken der experimentirenden Zoochemiker zu verwirren drohte. Gerade für dieses Präparat wurde aber der Blick sehr bald auf eine überraschende Weise auch auf seine unorganischen Bestandtheile gelenkt, indem schon Michaelis angab, dass die relative Proportion der *brennbaren* Bestandtheile des Blutfarbstoffs fast ganz dieselbe, wie im Faserstoff sei, beide Stoffe sich aber wesentlich durch ihren summarischen *Aschengehalt* unterschieden, der für das Hämatin bedeutend überwiege und dass die Asche des letzeren im Verhältniss zu der des Fasertoffs stark eisenhaltig sei.

Der Eisengehalt des Blutes wurde schon von Lemery entdeckt, nach ihm suchte Menghini das Eisen mit dem Magnet aus getrocknetem Blute auszuziehen. Nachdem man gefunden hatte, dass die eisenhaltige Asche eigentlich vom Farbstoffe herrühre, schloss man hieraus etwas voreilig, dass seine rothe Farbe wesentlich auf diesem Eisengehalte beruhe, weil das Eisen sowohl mit organischen als anorganischen Körpern rothe Verbindungen häufig liefert. Dejean und Parmentier, welche die erste etwas zuverlässliche analytische Untersuchung über das Blut geliefert haben, vermutheten, es befinde sich in dem Blute vermöge eines freien Alkalis Eisenoxyd, ungefähr auf ähnliche Weise, wie in der sogenannten Stahl'schen Eisen-

tinktur aufgelöst. Fourcroy suchte noch weiter zu gehen und erklärte, die Farbe des Blutes rühre einfach von basisch phosphorsaurem Eisenoxyd her, welches in Eiweiss löslich sei, so dass sich auch auf diese Weise der Farbstoff künstlich nachmachen liess. Diese Angabe wurde aber von Berzelius, der sie auf ihre Richtigkeit prüfte, alsbald für falsch erklärt, indem er das basisch phosphorsaure Eisenoxyd im Blutserum oder Eiweiss mit oder ohne Zusatz von Alkali vollkommen unauflöslich fand. Diesen Resultaten fügte er noch hinzu, dass jedoch keines der gewöhnlichen und für die Eisenoxyde empfindlichsten Reagentien, wie Blutlaugensalz, Gerbstoff u. s. w. mit dem Farbstoff die geringste Reaktion, die einem Eisengehalt darin zugeschrieben werden könne, hervorbringe, ja dass die Bestandtheile der Asche sich aus dem Hämatin unter keiner Bedingung, selbst nicht durch Säuren, ja nicht einmal durch Königswasser ausziehen lassen.

Berzelius lieferte nun auch selbst zuerst eine detaillirte Aschenanalyse des Farbstoffs aus Menschen- und Ochsenblut und gab für die Bestandtheile ersterer an:

Kohlensaures Natron und Phosphors. Natron . .	23,07
Phosphors. Kalk	7,69
Kalk	15,38
basisch phosphors. Eisenoxyd	7,69
Eisenoxyd	38,45
Verlust und Kohlensäure	7,69
	99,97

Als er nach verschiedenen Methoden der Analyse übereinstimmende Resultate erhalten hatte, folgerte er aus denselben, dass der Blutfarbstoff eine Quantität Eisen enthalte, die etwas mehr als $1/2$ Prozent oder 0,00536 seines Gewichtes metallischem Eisen entspreche, in welcher Gestalt sich aber das Eisen darin befinde, meint er, wäre ein für jetzt noch nicht lösbares Problem, obschon mehre wichtige Daten in dieser Beziehung durch Engelhart bereits geliefert waren.

Nachdem man so grossentheils durch den Blutfarbstoff auf die Wichtigkeit unorganischer Bestandtheile geführt worden war, fing man theils aus rein chemischem Interesse, theils aus physiologischen Gründen an, den Salzen des Blutes und dessen Verbrennungsrückstände grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

Den hieher gehörigen Arbeiten von Berzelius folgten die von Marcet, Lecanu, Denis, Nasse und Enderlin. Sie bestehen theils in Bestimmungen der Mineralbestandtheile des Gesammtblutes (Denis 12 per Mille) theils in solchen des Serum's allein, wofür die Angaben jedoch manchmal nicht unbedeutend differiren; so beträgt die Normalmenge der Salze nach Berzelius auf 1000 — 10, nach Lecanu 8, 6, nach Nasse 10, 5. Die Unterschiede in den Angaben verschiedener Forscher beziehen sich jedoch nicht allein auf die Quantitäten, sondern auch auf die Natur der Salze, wie aus folgender kurzen Zusammenstellung ersichtlich wird:

Nach Berzelius sind die Salze des Blutes: milchsaures Natron und freies Natron, Chlornatrium, Chlorkalium und phosphorsaures Natron. Marcet gibt folgende Salze an: Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia. Nach Lecanu besteht die Blutasche aus Chlornatrium, und Chlorkalium, kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia.

Die Differenzen in Bezug auf das Vorhandensein von schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen, gehen, wie man sieht, von den zwei verschiedenen Standpunkten der Beobachter aus, welche im einen Falle die Flüssigkeit nach Abscheidung der Eiweissstoffe untersuchten, in andern dagegen diese mit zur Verbrennung verwendeten, wo dann deren Schwefel- und Phosphorgehalt zur Entstehung der entsprechenden schwefelsauren und phosphorsauren Salze Veranlassung gab.

Die detaillirtesten Bestimmungen der einzelnen unorganischen Stoffe des Blutes sind von Enderlin in der neuesten Zeit, als man schon auf die später zu besprechenden Wechselverhältnisse zwischen einzelnen Thierkörpern aufmerksam geworden war, unternommen worden. Derselbe analysirte die Asche vom Menschen-, Ochsen-, Kalb-, Hammel- und Hasenblut.

Die Resultate dieser Analyse sind:

	Blut vom				
	Mensch.	Ochsen.	Kalb.	Hammel	Hasen.
Phosphorsaures Natron	22,100	16,769	30,180	13,296	28,655
Chlornatrium und Chlornatr.	54,769	59,340	52,650	66,570	50,324
Chlorcalcium	4,416	6,120			
Schwefelsaures Natron	2,416	8,855	2,936	5,385	
Phosphorsaures Kalk	3,636	4,190	3,490		
Phosphorsaures Magnesia	0,769				
Phosphorsaures Eisen	10,770	8,277	9,277	13,920	16,509
Eisen					
Schwefelsaurer Kalk					
Verlust		1,449		0,829	

Die Reihe der bis jetzt bekannten geschichtlichen Data über Aschenanalysen der normalen menschlichen Blutflüssigkeit darf ich selbst auf die Gefahr hin, in der Einleitung etwas weitläufig zu werden, nicht zum Abschluss bringen, ohne eines epochemachenden Werkes der Neuzeit Erwähnung gethan zu haben, in welchem die physiologisch chemischen Untersuchungen über die Constitution des Blutes und seiner nächsten Derivirten von einem der emsigsten und scharfsinnigsten Chemicophysiologen unsrer Zeit niedergelegt sind. Ich meine die „Charakteristik der epidemischen Cholera" von Carl Schmitt. Leider gebietet mir der eingeschränkte Zweck meiner vorliegenden Arbeit, von den meisten als höchst interessant anerkannten Einzelheiten der genannten Schrift zu abstrahiren; ich werde mich desshalb damit begnügen müssen, hier eine seiner vielen Blutanalysen anzureihen, welche einerseits den mit ihr ziemlich übereinstimmenden vorausgenannten Resultaten der Enderlinschen Blutaschenuntersuchungen zur Vergleichung an die Seite gestellt werden kann, andererseits aber auch dazu dienen soll, bei der Beurtheilung und Verwerthung der aus gegenwärtiger Abhandlung sich ergebenden Quantitätsdifferenzen der Aschenbestandtheile der drüsigen Organe einen einheitlichen Anhaltspunkt, gleichsam einen gemeinschaftlichen Maassstab zu bilden, auf den sich die Drüsenaschen, als Derivate der Blutasche, annäherungsweise und zwar mehr als per hypothesin zurückbeziehen lassen.

Schmitt fand in dem Blut eines gesunden 25jährigen Individuums auf 1000 Grm. Blut

	513,02 Blutzellen	
Wasser	349,69	
bei 120° nicht flüchtige Stoffe .	163,33	
Hämatin.	7,70	(incl. 0,512 Eisen)
Blutcasein etc.	151,89	
unorgan. Bestandtheile	3,74	(excl. Eisen)

Chlor	0,898	=	Chlorkalium . . .	1,887
Schwefelsäure . . .	0,031		schwefels. Kali . .	0,068
Phosphorsäure . .	0,695		Phosphors. Kali . .	1,202
Kalium	1,586		Phosphors. Natron .	0,325
Natrium	0,241		Natron	0,175

phosphors. Kalk . .	0,048	=	phosphors. Kalk . .	0,048
phosphors. Magnesia	0,031		phosphors. Magnesia	0,031
Sauerstoff	0,206			
			Summe	3,736

486,98 Intercellularfluidum (Plasma)

Wasser	439,02
bei 120° nicht flüchtige Stoffe .	47,96
Fibrin	3,93
Albumin etc.	39,89
unorgan. Bestandtheile	4,14

Chlor	1,722	=	Schwefels. Kali . .	0,132
Schwefelsäure . . .	0,063		Chlorkalium . . .	0,176
Phosphorsäure . .	0,071		Chlornatrium . . .	2,714
Kalium	0,153		phosphors. Natr. . .	0,117
Natrium	1,661		Natrium	0,752
phosphors. Kalk . .	0,145		phosphors. Kalk . .	0,145
phosphors. Magnesia	0,106		phosphors. Magnesia	0,106
Sauerstoff	0,221			
			Summe	4,142

hieraus ergibt sich für das Blut überhaupt

auf 100 Theile frische Subst.:

Wasser	78,871
bei 120° nicht flücht. Bestandtheile	21,129

auf 100 Thle. frische Subst.:

unorgan. Material.	0,788 (excl. 0,0512 Eisen)
organ. Material	21,04508

hieraus ergibt sich auf 100 Thle. trockne Subst.:

unorgan. Subst.	3,944 (incl. Eisen)
organ. Subst.	96,056

auf 100 Thle. Asche:

Chlor	31,44
Schwefelsäure	1,128
Phosphorsäure	9,192
Kali und Natron	48,142
phosphors. Kalk	2,310
phophors. Magnesia	1,644
Eisen	6,144
	100,000

oder:

Schwefels. Kali	2,400
Chlorkalium	23,900
Chlornatrium	31,800
phosphors. Kali	16,700
phosphors. Natron	4,380
Natron	10,800
Phosphors. Kalk	2,310
Magnesia	1,644
Eisen	6,144
	100,008

Ein Vergleich mit der weiter vorn erwähnten Enderlin'schen Blutanalyse ergibt ziemlich konstante Verhältnisse in der Zusammensetzung der Blutasche. Sobald man nun eine Kenntniss des Normalblutes als des den ganzen Organismus durch seine Stoffabgabe und Wiederaufnahme ernährenden Fluidums bezüglich seiner anorganischen Bestandtheile erworben hatte, eröffneten sich zwei neue Gesichtspuncte für die chemische Forschung, nämlich die Untersuchung der Gewebe und Secrete und diejenige etwaiger pathologischer Abänderungen in den Normalvorkommnissen. Die ersteren betreffend liess sich schon a priori vermuthen, dass sich keine anderen Mineralstoffe darin finden könnten, als die im Blute bekannt geworden waren, und dass höchstens ihre Gruppirung unter dem Einflusse der vielfachen chemischen Vorgänge Veränderungen erlitten haben könnten. In der That wiess auch eine Analyse der Fleischasche durch Enderlin in 100 Theilen derselben nach:

basisch phosphors. Natron	= 45,100
Chlorcalcium und Chlornatrium	= 45,936
Pposphors. Kalk „ Magnesia „ Eisenoxid	6,840
	97,876

woraus zu ersehen ist, dass die Fleischasche allerdings wesentlich verschieden ist von derjenigen des Fibrins, welches aus dem Blute erhalten wird, indem letzteres keine löslichen Salze enthält. Dagegen stimmt sie mit der Blutasche wesentlich überein. Aehnlich verhält es sich mit den Se- und Exkreten, welche ohnehin in ihrer Concentration so bedeutenden Schwan-

kungen unterworfen sind, dass die quantitativen Vorkommnisse in gegebenen Fällen wenigstens in Bezug auf prozentischen Gehalt fast gar keinen Werth besitzen, so dass man deren Studium in neuerer Zeit fast gänzlich verlassen hat. Im Gegensatze zu dem vorigen berechtigte zuerst der zweite auf die neuen Errungenschaften gegründete Gesichtspunkt, derjenige der pathologischen Veränderungen, zu den glänzendsten Erwartungen. Man hoffte nun ein neues Licht über die Pathologie aus der exakten Untersuchung des Blutes aufgehen zu sehen und eine Menge von Krankheiten mit deren Resultaten in ihrem innersten Wesen beleuchten zu können. Schon die ersten Versuche auf diesem Gebiete aber zeigten, dass die gehofften Ergebnisse nicht so leicht zu erringen seien, als es geschienen hatte; dass ihre Erlangung noch lange frommer Wunsch bleiben werde, wenn nicht gar Unmöglichkeit sei. Natürlich wandte man sich auch hier zuerst an die so wichtigen organischen Körper. Die Ersten, die sich bei ihren analytischen Untersuchungen über das Blut die Aufsuchung solcher Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen normalem und krankhaftem Blute vorgesetzt hatten, Dejeux und Parmentier gelangten zu dem Resultate, dass im Allgemeinen genommen die chemische Analyse keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten entdeckte. Später wurden solche allerdings aufgefunden: den Bemühungen von Andral und Gavaret, Becquerel und Rodier gelang es, manche nicht unwichtige Thatsachen zu konstatiren, welche von der sogenannten Krasenlehre mit Vortheil benutzt werden konnten. Im Ganzen wurden jedoch die früher gehegten allzu sanguinischen Hoffnungen immer noch nicht erfüllt. Vorzüglich wichtig ist nun für unsern speziellen Gesichtspunkt aber die Thatsache, dass bezüglich der pathologischen Veränderungen besonders das Studium der unorganischen Stoffe noch dankbar war, Abnormitäten des Eisen- und Kochsalzgehaltes im Sinne der Verminderung oder Vermehrung lieferten noch die schönsten und sichersten Anhaltspunkte, welche in mehreren Krankheitsformen selbst therapeutisch verwendet wurden. In neuester Zeit sind hiezu durch die Arbeiten Benekes noch Beobachtungen über den phosphorsauren Kalk gekommen, welche die Pathologie und Theraphie zu neuen Hoffnungen für die Zukunft berechtigen.

Wir haben es nun versucht, in kurzen Zügen ein möglichst vollständiges Bild von der Entwickelung der zoochemischen Forschung für das anorganische Material der Organismen zu entwerfen. Bis in die neueste Zeit blieben dieselben, wie im Eingange behauptet wurde, auf diese mehr oberflächliche Forschungen beschränkt. Erst der neuesten Zeit war es vorbehalten, durch sorgfältige Analyse der einzelnen Organe und Organsysteme neue wichtige Aufschlüsse für deren physiologische Bedeutung und die Art ihrer Funktion zu suchen. Da uns aber diese zoochemischen Leistungen als direkter Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit über die anorganischen Bestandtheile der Thier-Drüsen dienen, sind dieselben vor dem Uebergange zum speziellen Theile noch das Genaueste zu würdigen.

Die einlässlichsten Studien über die anorganischen Bestandtheile des Blutes und der Gewebe, vorzüglich des Muskelfleisches wurden in Deutschland wohl zuerst von Liebig unternommen, welcher über die Wechselbeziehungen unter denselben Sätze aufstellte, welche als hochwichtig für die Physiologie und Zoochemie eine bleibende Stelle in diesen Wissenschaften behalten werden. Besonders waren es die vor ihm so wenig berücksichtigten Abwechselungen in dem Kali- und Natrongehalt der Organismen, welche, zuerst und am Ausgesprochensten in den Pflanzen beobachtet, seine Aufmerksamkeit auch für die einzelnen Abtheilungen des Thierkörpers auf sich zogen. Für die Pflanzen war aus vielen Untersuchungen hervorgegangen, dass erhebliche Quantitäten von Natron nur in der Asche derjenigen aufgefunden wurden, die am Meeresufer oder in unmittelbarer Nähe desselben wachsen; die Gewächse aller übrigen Standorte dagegen entweder ausschliesslich Kalisalze enthalten, oder doch in so weit überwiegenden Verhältnissen, dass das Natron darin als bloss zufälliges Vorkommniss angesehen werden muss. Aus der vergleichenden Untersuchung des Salzgehaltes der Fleischflüssigkeit und des Blutes ergab sich nun die merkwürdige und bedeutsame Thatsache, dass die erstere als Basis ihrer Salze gerade in den hauptsächlichsten derselben immer Kali nachweisen lässt, während letzteres fast ausschliesslich die entsprechenden Natronverbindungen enthält.

Dieser Erfahrung folgten eine Menge von physiologisch-chemischen Schlüssen über die Bedeutung des Kochsalzes als Nahrungsmittel, eine Reihe von Versuchen über die Möglichkeit der Umsetzung desselben mit phosphorsauren Alkalien, kurz es ist diese Arbeit von unserm Gesichtspunkte aus eine so epochemachende, dass es unumgänglich nothwendig ist zur vollendeten Begründung unserer Arbeit einige Sätze daraus hier anzuführen. In dem Aufsatze über die Fleischflüssigkeit, erschienen in den Annalen der Chemie und Pharmazie 1847 heisst es: „Das konstante Verhältniss des Kochsalzes und phosphorsauren Natrons im Blute und das des phosphorsauren Kali's und Chlorkaliums in der Fleischflüssigkeit rechtfertigt die Voraussetzung, dass beide für die Vorgänge im Blute und in der Muskelflüssigkeit durchaus nothwendig sind. Von dieser Voraussetzung ausgehend, erklärt sich für viele Thiere die Nothwendigkeit des Zusatzes von Kochsalz zu ihrer Nahrung und der Antheil, den dieses Salz an der Blutbildung und dem Respirationsprozess nimmt.

Nach Bezugnahme auf die oben erwähnten Befunde der Basen in den Pflanzenaschen knüpfen sich die Bemerkungen an: dass ein Thier, welches von Pflanzen lebt, die phosphorsauren Salze und ein Natronsalz enthalten, in seinem Leibe das zur Blutbildung unentbehrliche phosphorsaure Natron erzeugt; ein Thier aber, welches in den Binnenländern lebt, in den Pflanzentheilen, die es verzehrt, nur Kalisalze empfängt, durch Umsetzung mit den Erdphosphaten also nur phosphorsaures Kali erzeugen kann, während doch das entsprechende Natronsalz einen nie fehlenden Bestandtheil seines Blutes ausmacht. Die Beantwortung dieser Frage ergibt sich nach Liebig leicht aus dem Verhalten des phosphorsauren Kalis zu Kochsalz, welches durch folgenden Versuch bestimmt charakterisirt ist:

Uebersättigt man Phosphorsäure mit Kali und dampft zur Krystallisation ab, so scheidet sich ein Salz aus, welches eine alkalische Reaktion besitzt. Es gibt kein Salz, welches die Hälfte Basis so leicht abgibt, wie das phosphorsaure Kali. Neutralisirt man Phosphorsäure mit Kali und setzt dieser Flüssigkeit Kochsalz zu und überlässt sie der freiwilligen Verdampfung, so scheidet sich ein phosphorsaures Salz ab, welches Kali und Natron enthält, in der Mutterlauge findet man Chlorkalium.

Es ist klar, dass das phosphorsaure Kali in Gegenwart von Chlornatrium sich umsetzt, ein Theil Kalium tritt an das Chlor, das Natrium nimmt seine Stelle in der phosphorsauren Verbindung ein, es entsteht phosphorsaures Natron. Man begreift sonach die Bildung des phosphorsauren Natrons im Leibe des Thieres, welches in seiner Nahrung neben phosphorsaurem Kali oder phosphorsauren Erdsalzen und Kalisalzen keine Natriumverbindungen ausser Kochsalz geniesst etc."

Diese wenigen Sätze, der oben citirten Liebig'schen Arbeit entnommen, mögen genügen, um einerseits die Gründlichkeit der Studien dieses Autors, andrerseits aber auch die Wichtigkeit der Forschungen auf diesem Gebiete darzuthun; es wurden von ihm durch eine verhältnissmässig kurze Reihe von Untersuchungen wichtige physiologische Probleme gelöst, welche vorher als undurchdringliche Räthsel dagestanden hatten. Es ist desshalb nicht auffallend, dass von diesem Zeitmomente an sich die allgemeine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande mit besonderer Vorliebe zuwandte.

Den Verbesserungen der analytischen Methoden durch H. Rose folgten zahlreiche Studien über den Salzgehalt des Blutes, welche bald ein dem oben auseinandergesetzten sehr ähnliches Verhältniss zwischen den Salzen des Serums und denen der Blutkörperchen auffinden liessen (Schmidt); kurz man fing von da an das Bedürfniss der genauen Kenntniss der Mineralsubstanzen der Organismen erst recht zu fühlen an. Dasselbe steigerte sich nun noch besonders durch die folgenreichen Untersuchungen über einzelne Organe; vor Allem ist hier hervorzuheben Scherers Arbeit über die Milz, wo ein alle anderen Organe weit übertreffender Eisengehalt viel bedeutendere Aufschlüsse über die Beziehungen dieses Gebildes zu den Umwandlungen des Blutes zu liefern versprach, als dies alle bisherigen physiologischen Experimente und Schlussfolgerungen im Stande gewesen waren. Wir wollen diese für die Lehre vom thierischen Blutkreislauf und den normalen wie pathologischen Nutritionsvorgang so wichtige Arbeit hier vorläufig nicht länger besprechen, weil wir ohnehin wegen ihrer Bezüge zu der vorliegenden Arbeit im speziellen Theile darauf zurückzukommen genöthigt sind.

Den Schluss unserer geschichtlichen Uebersicht über die bisherigen Leistungen in den zoochemischen Aschenanalysen bilden nun die Arbeiten des Freiherrn v. Bibra. Die Broschüre „Chemische Fragmente über die Leber und die Galle, Braunschweig 1849," enthält zahlreiche Untersuchungen der Leberasche, unter verschiedenen Gesichtspunkten vergleichend angestellt. Es finden sich darin vergleichende Angaben über die Verhältnisse in normalen und pathologischen Lebern, über diejenigen der verschiedensten Thierarten, die Relationen zwischen den einzelnen Basen und Säuren (Kali und Natron, Phosphorsäure und Schefelsäure) nach Liebig's Vorgange, Bestimmungen mehr zufälliger Mineralbestandtheile (Kupfer, Arsen) also eine grosse Reihe von Forschungen in demselben Sinne, in welchem wir den Gegenstand vorliegender Arbeit aufgefasst haben.

Vollkommen Analoges ist von der späteren Broschüre des Freih. v. Bibra „vergleichende Untersuchungen über das Gehirn des Menschen und der Wirbelthiere, Mannheim 1854", zu sagen. Auch in den Nervencentren hat der Verfasser die unorganischen Substanzen für alle oben genannten Verhältnisse mit der grössten Sorgfalt bestimmt. Leider haben diese Bemühungen für das Gehirn bisher noch nicht auf ähnliche Weise zu physiologischen Schlussfolgerungen benutzt werden können, wie die Liebig'schen Studien über den Muskelsaft oder die Scherer'schen über die Milz.

Bevor wir nun zur Auseinandersetzung unserer eigenen Untersuchungen schreiten können, bleibt uns noch ein Punkt zu besprechen übrig, dessen bisher nur im Vorübergehen mit einigen hinweisenden Worten gedacht werden konnte, und dessen Wichtigkeit oder Unwichtigkeit bis zum heutigen Tage noch nicht übereinstimmend festgestellt werden konnte. Es ist die Auffindung solcher Mineralbestandtheile, die sich nur in verschwindend kleiner Menge in den Organismen vorfinden, so dass häufige mehr oder weniger fruchtlose Debatten über ihr konstantes Vorkommen gepflogen werden konnten. Da die hierher gehörigen Stoffe mit Ausnahme etwa des Mangans sämmtlich vermöge ihrer chemischen Reaktionen auf thierische Gewebe deletäre Einflüsse auf das organische Leben besitzen, so kamen sie auch vorzüglich in toxikologischer und forensisch-chemischer Be-

ziehung in Betracht und wurde ihr Verhalten auch von den betreffenden Fachmännern am Eifrigsten studirt; es gilt dies besonders von Blei, Kupfer und Arsen. — Die Entdeckungen aller dieser Körper in menschlichen Organismen fallen in die Jahre 1830—1840 und wurden in den ersten Zeiten fast ausschiesslich in Frankreich kultivirt. Die erste Notiz von Kupfergehalt des menschlichen Körpers rührte von Sarzeau (1830) her, derselben folgten zahlreiche Untersuchungen von Orfila, Hervy und Devergie, Millon, Deschamps, Flaudin, Danger u. A.

Während nun die Einen das Metall aus dem Blute dargestellt hatten, und es folglich auch in allen Geweben und Organen auffanden, leugneten die Anderen dessen Vorkommen im Blute oder im Organismus überhaupt wieder gänzlich oder liessen dasselbe höchstens auf einzelne Organe (Leber) beschränkt sein. Während manche Kupfer in verschiedenen Vegetabilien nachwiesen (Gahn, Meiss'ner) und somit die Aufnahme desselben in den Organismus thatsächlich erklärten, bemühten sich andere umsonst, irgend ein vegetabilisches oder animalisches Nahrungsmittel kupferhaltig zu finden. Dieselben Namen sind für die Entdeckung des Blei, Mangan und Arsen zu nennen; ziemlich dieselbe Art der Debatten schweben bekanntlich unentschieden bis in die neueste Zeit in diesen Stoffen über. Erst in der neueren Zeit haben sich deutsche Autoren an diese Fragen reger betheiligt; die bis jetzt bekannten Resultate der Untersuchungen von Wismar, Gorup-Besanez, Heller, v. Bibra, Lehmann und andere variiren übrigens in Bezug auf Kupfer und Arsen in ähnlicher Weise, so dass jede hieher gehörige Arbeit als weiterer Beitrag zur Entwickelung des Gegenstandes willkommen sein muss.

Dass das Mangan noch immer fort die Aufmerksamkeit der Chemicophysiologen auf sich ziehen muss, liegt sehr nahe, indem einerseits die bis zu den auffallendsten Extremen abweichenden Resultate der bisherigen Forschung nach diesem Metall, andererseits die verwandtschaftlichen Beziehungen und Verbindungen desselben mit dem physiologisch so stark und so vielfach verwertheten Eisen, unter den Chemikern und Physiologen ein gewisses Gleichgewicht unterhalten zwischen kühnen Muthmassungen über seine physiologische Bedeutsamkeit und Misstrauen in einen grossen Theil der statistischen Angaben.

— Im speziellen Theile werden wir uns auf die obschwebenden dessfallsigen Fragen weitläufiger einlassen.

Wenn nun auch die Ansichten über das physiologische Vorkommen dieser genannten Schwermetalle in den Thierorganismen bis zum heutigen Tage getheilt sind, so bestimmen dagegen eine grosse Reihe von älteren und neueren Erfahrungen zu der Annahme, dass gewisse Organe, wie die Drüsen durch ihren histologischen Bau und ihre chemische Zusammensetzung, so wie durch die stationirende kapilläre Gefässverzweigungen eine ganz besondere Befähigung und Neigung besitzen, diese den Organismen fremdartige Stoffe aus dem Blute abzuscheiden und in sich der Art anzuhäufen, dass sie zu wahren Depositorien derselben werden, und man in gegebenen Fällen der Aufsuchung von Metallen im thierischen Körper sein Hauptaugenmerk auf diese Stellen zu richten gewohnt ist. In dieser Beziehung ist bekanntlich die Leber besonders hervorzuheben, welche sowohl nach Einführung metallischer Arzneimittel, als nach akuter oder chronischer Vergiftung mit Metallen sich besonders reichlich mit denselben versehen findet. Schwierig und unsicher werden hier die Schlüsse, welche man aus dem chemischen Befunde ziehen will, durch den Umstand, dass man, selbst abgesehen von teleologischer Einseitigkeit, die gleichzeitig secernirte Galle zu berücksichtigen hat, über deren eigentliche Funktion und deren ausschliesslichen Zweck man noch nicht ganz in's Klare kommen kann. Wie nahe liegt bei der Untersuchung dieses Lebersekretes und des in ihm suspendirten theils amorphen theils organisirten organischen und anorganischen Materials resp. der Gallensteine die Hypothese, diese Conkretionen mit den aus der Lebersubstanz herausgeäscherten Salzen theilweise zu identifiziren. Ausführlicher wird über diesen Gegenstand noch weiter unten bei der genetischen Würdigung der anorganischen Ablagerungen die Rede sein.

Die Erscheinung der anorganischen Ablagerungen in der Leber gewährt kein geringeres Interesse, ob man sie von anatomischen Dispositionen (Gefässvertheilung etc.) ableitet, oder andere z. B. mehr chemische Erklärungsgründe dafür aufsucht; in jedem Falle bildet sie ein äusserst merkwürdiges Gegenstück zu der Scherer'schen Entdeckung der physiologischen

Eisenanhäufung in der Milz und muss bei jeder Untersuchung des thierischen Organismus auf anorganische Bestandtheile speziell berücksichtigt werden.

Haben wir nun in dem Vorstehenden einen ziemlich vollständigen, wenn auch gedrängten Abriss der Entwickelung und des jetzigen Zustandes der Forschungen über das unorganische Material der Organismen gegeben, und ist aus einzelnen Daten desselben mit Sicherheit hervorgegangen, dass diese Stoffe mit den an sie gebundenen Prozessen einer höchst wichtigen, physiologischen Verwerthung fähig sind, so sei es nun erlaubt, auf diese Prämissen gestützt, durch unsre eigenen Untersuchungen in den folgenden Zeilen einen Beitrag zur Erweiterung des Gesichtsfeldes auf diesem Gebiete niederzulegen und das Interesse der Wissenschaft an dasselbe zu fesseln.

Methode der Wasserbestimmung.

Ohne auf eine Besprechung der längst obsoleten fehlervollen Methoden einzugehen, welcher sich Chossat u. A. zu Wasserbestimmungen resp. Austrocknung der Thierkörper bedienten, will ich unmittelbar zur ausführlichen Beschreibung des von meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Scherer vorgeschlagenen und von mir befolgten Verfahrens schreiten. Das zu untersuchende Organ wurde bei Menschen unmittelbar nach der Obduktion aus der Körperhöhle geschnitten, bei Thieren gleich nachdem sie getödtet, noch warm und rauchend zur Untersuchung gebracht. Zum Behufe dieser Untersuchung wurde es mit Stahlmessern *rasch* und fein zerhackt, seine Gesammtschwere nach dem Grammengewicht bestimmt, und von der möglichst gleichmässig gemischten Totalquantität eine kleinere Portion, etwa 8 Grm. zur Wasserbestimmung verwendet, während der bei weitem grössere übrige Theil zur Einäscherung bestimmt blieb. — Um nun bei etwaiger Gewichtsdifferenz durch Erlangung einerDurchschnittszahl dennoch möglichst exakte und zuverlässige Resultate zu erhalten, theilte ich die zur Wasserbestimmung zu verwendende Portion jedesmal wieder in 2 ungleiche Theile, den einen zu c. 2, den andern c. 6 Grm. — Zur Aufnahme dieser kleinen Quantitäten dienten möglichst flache Porzellanschälchen und Uhrgläser mit entsprechenden

hohlen Deckgläschen, welche, wiewohl stets ihr ursprüngliches constantes Gewicht genau bestimmt war, dennoch zur grösseren Vorsicht nach jeder Benutzung und vor jeder neuen Wasserbestimmung auch von Neuem im Luftbade bei 150⁰ C sorgfältig getrocknet, unter der Glasglocke neben Schwefelsäure abgekühlt und genau gewogen wurden. Hierauf wurden sie, mit der zu entwässernden frischen Substanz belastet, von Neuem auf die Wagschale gesetzt. Von dem jetzt erhaltenen Bruttogewicht wurde das Gewicht des Schälchens als Tara subtrahirt, und somit das restirende Netto als die zur Wasserbestimmung verwendete nasse Substanz notirt. Damit dieselbe nun der austrocknenden Luft hinreichende Oberfläche darböte, wurde sie mit einem feinen Glasstabe behutsam auf die ganze innere Schalenfläche ausgebreitet, und zur allmäligen langsamen Ausdünstung, damit nicht durch zu rasche Trocknung eine beschleunigte Incrustation und in Folge dessen mechanische Zurückhaltung der feuchten inneren Dämpfe veranlasst werde, zuerst drei Tage im Wasserbad einer Temperatur von 40—50⁰ C. ausgesetzt, am dritten Tage das Wasserbad mit einem Sandbade von c. 80⁰ vertauscht, bis endlich nach achttägiger Einwirkung dieses Wärmegrades die progressive Steigerung der Hitze durch Anwendung des Luftbades von 100, dann 110—120⁰ ihre Grenzen hatte. Erst nach mehrtägigem Contact mit dieser intensiven Temperatur des Luftbades suchte ich mich von dem Fortschreiten der Austrocknung zu überzeugen, indem ich die Schälchen sammt Inhalt und Deckgläschen über Schwefelsäure abkühlen liess und dem ersten Wägeversuche unterwarf. In der Regel stimmten die Gewichtsverhältnisse beider angewandten Portionen vollkommen überein; allenfallsige Differenzen waren so unbedeutend und auf der Wage so wenig bestimmbar, dass man sie nicht in Rechnung zu bringen brauchte.

Darauf wurden die Schälchen sofort wieder in's Luftbad zurückgestellt und von Zeit zu Zeit, etwa von 6 zu 6 Stunden auf dieselbe Weise, wie beim ersten Wägen zur Quantitativ-Probe gebracht, bis mehre aufeinander folgende Abwiegungen nicht die geringsten Gewichtsunterschiede mehr zeigten.

Das nun nach dem letzten Wägen sich herausstellende Bruttogewicht gab nach Abzug des Schalengewichtes natürlich

die Schwere der trockenen oder festen Bestandtheile des verwendeten Materials. Der Gewichtsunterschied zwischen dieser entwässerten und der ursprünglichen nassen Substanz zeigt die in dem abgewogenen Organtheile enthaltene Wassermenge an. Auf diesem Wege nur konnte man, zumal wenn jede der beiden Abtheilungen denselben procentischen Wasserverlust anzeigte, mit objectiver Gewissheit den procentischen Wassergehalt des ganzen Organs berechnen, nach der Proportion:

Verwendete frische Substanz verhält sich zum Wasserverlust, wie sich verhält 100 zu x;

S : Aq. = 100 : x.

Aus dem gefundenen procentischen Wassergehalt wurde das procentische Gewicht der nicht flüchtigen Stoffe oder der trockenen Substanz durch Subtraction des Wassergehalts von 100 bestimmt.

Anmerkung. Um Weitläufigkeiten zu verhüten, habe ich bei den unten folgenden Wasserberechnungen der einzelnen Organe jedesmal nur eine von den beiden verwendeten Portionen angeführt, weil die Resultate beider übereingestimmt hatten.

Feuerfeste Bestandtheile (Aschenbestimmung, Salzgehalt) der Drüsen.

Möglichst bald nach Ablauf der Lebensprocesse wurden den für die Aschenuntersuchung gewählten Thierkörpern die einzelnen der Analyse zu unterwerfenden Organe entnommen, bei einigen Thieren (Hund, Katze und Fisch) sogar noch während der Functionsäusserungen. Die Manipulationen begannen sodann mit der Abwägung der Gesammtmasse der abgetrennten Organe. Hierauf wurden dieselben bis fast zur Breiconsistenz zerschnitten, und nachdem eine zur Wasserbestimmung separirte Portion von dem Gesammtgewichte abgezogen war, vertheilte man die Hauptmasse des Materials in grosse Porzellanschalen, um sie Anfangs (um die der Einäscherung hinderliche Coagulation des Albumins zu verhüten) bei 50° C sodann bei 80° und noch höher auf dem Sandbade bis zur Hornconsistenz auszutrocknen. Die so getrocknete Masse wurde sodann vorsichtig mittels eines Spatels von der Schale gelöst, die fester angeklebten Theile mit Ammoniak oder mit Aether in ein Glühschälchen ausgespühlt und getrocknet, die ganze gesammelte Masse über einer mit einem Bogen Glanz-

papier bedeckten Tischplatte in der Reibschale grobkörnig pulverisirt, und das sorgfältig zusammengehaltene Pulver in geringen, je nach Umständen nur drei bis viergränigen Einzelquantitäten nach und nach in flache berliner Glühschälchen gebracht, die zuvor jedoch trocken tarirt worden waren.

Zum Verbrennen benutzte ich den vortrefflich construirten Muffelofen des chemischen Laboratoriums der würzburger Universität. Die $2^1/_2$ Fuss tiefe, 5" breite und 4 Zoll hohe, gusseiserne, von den Flammen rings umleckte Muffel vereinigt mit einer concentrirten, allseitig stechenden Hitze zugleich den vielfach erprobten Vorzug eines gleichmässig strömenden anhaltend oxydirenden Luftzuges, welcher dadurch erzielt wird, dass inmitten der Muffelwölbung eine perpendiculäre Röhrenöffnung die ununterbrochene Communication zwischen dem innern Muffelraum und dem durch die Feuerung modificirten Ofenluftzug unterhält, so dass bei passender Regulirung der Hitze leicht eine vollständige Verbrennung des organischen Materials bewirkt werden kann, und zwar, einerseits ohne Umwandlung leicht reducirbarer anorganischer Verbindungen andererseits auch mit ökonomischer Zurückhaltung jener Elementarbestandtheile der Asche, welche bei Weissglühhitze oder auch schon bei heftiger Rothglühhitse zur Verflüchtigung geneigt sind (Chlornatrium, Schwefelsäure). Durch diese, fast möchte ich sagen, respiratorische Muffelconstruction konnte vermittels des continuirlichen Luftstromes auf analogem Wege, wie bei der consumptiven Rauchtabak- und Cigarrenverbrennung eine durchaus kohlenfreie Asche erzielt werden, und so sah ich mich denn durch diese höchst praktische Vorrichtung so vielen Misständen überhoben, welche von jeher nicht wenig dazu beigetragen haben, bei den Chemicophysiologen die Detailbestimmungen der Aschenbestandtheile in Misscredit zu bringen, und die auch in der That zu den bedeutendsten Fehlerquellen der Aschenanalysen zu rechnen sind. Ich glaubte daher auch mit vollem Rechte, auf die Benutzug dieser und ähnlicher nicht minder bewährten Hülfsmittel und Analysirmethoden meines hoch verehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Scherer mich stützend, insofern wenigstens die zeitgemässe Instrumentalausrüstung die technische Ausführbarkeit des vorgesteckten Zieles gestattete, für meine

vorliegenden Specialuntersuchungen der Drüsenaschen völliges Zutrauen beanspruchen zu können. — In der so eben beschriebenen Muffel wurde nun die Isolirung der Asche *durch Glühen* in zwei auf einander folgenden Verbrennungsstadien erzielt.

Der erste Verbrennungsact des Materials wurde auf folgende Weise eingeleitet. Die das Organpulver enthaltenden, im Sandbade vorerhitzten Schälchen wurden mittels einer geschnäbelten Feuerzange in das vordere, weniger glühende Dritttheil der Muffel gestellt, wo man den durch die rasche Gasentwickelung bewirkten Aufblähungsprocess sich ruhig beenden liess; während man ihn gleichzeitig mit Geruch- und Gesichtsorgan ziemlich genau beobachten konnte. Sodann wurde die inzwischen mehr oder weniger schwammig porös geblähte Kohle zur weitern Oxydation bis auf die Demarkationslinie der Rothglühhitze des Muffelbodens vorgeschoben, um daselbst die weitere Zerstörung der nicht an anorganische Theile *chemisch* gebundenen organischen Verbindungen abzuwarten. Als nach anderthalbstündigem Verweilen in dieser Temperaturzone der Muffel wohl keine in Wasser löslichen organischen Stoffe mehr zugegen sein mochten, und auch keine brenzlichen Oele mehr auftraten, was sich durch die blendende Reinheit der Anfangs schwarz und fettig angerusteten Schalenwandungen, sowie durch den gänzlichen Mangel rauchender, stinkender Zersetzungsprodukte kund gab, wurde die Einäscherung unterbrochen, indem die Substanz zum Zweck einer vorläufigen Wasserextraktion langsam aus der Muffel entfernt wurde, um einer nachfolgenden Portion zu derselben Procedur Platz zu machen. Hiermit war das erste Stadium der Verbrennung beendet.

Die nach dieser Operation zurückbleibende Kohle wurde unter Luftabschluss über Schwefelsäure abgekühlt, im bedeckten Schälchen als »Asche u. Kohle« gewogen und nach Abzug des nochmals bestimmten Schalen- und Deckelgewichts fein gepulvert, mehre Male mit destillirtem Wasser ausgekocht, durch ein trocken abgewogenes reines schwedisches Filtrirpapier abfiltrirt und mit heissem, zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, welches übrigens ganz hell und meist farblos war, und selbst nach stundenlangem Stehen keine Trübung zeigte, folglich als ganz frei von organischen Stoffen angenommen werden konnte, wurde in einem zugedeckten Becherglase als »erster wässeriger

Aschenauszug« zu den später zu beschreibenden Spezialanalysen reservirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Kohle, welche schon nach Entfernung der in Wasser löslichen Salze bekanntlich der Feuerprobe keinen so hartnäckigen Widerstand entgegensetzt, wie die ursprüngliche Substanz, wurde jetzt in dem schon früher benutzten Schälchen sammt dem Filter auf dem Sandbade getrocknet, darauf mit den schon beschriebenen Præcautelen gewogen, und von dem erhaltenen Gewicht das Gewicht des Schälchens und des Filtrums abgezogen. Der durch Subtraktion vom ursprünglichen Aschengewicht sich ergebende Gewichtsverlust gab indireckt die Menge des Wasserauszugs, die ich zur sicheren Kontrollirung der später noch *direkt* zu bestimmenden Totalschwere der mit Wasser ausgezogenen Salze benutzte.

Dieser Gewichtsverlust wurde selbstverständlich auch von dem ersten Verbrennungsresultate (Totalasche) als »im Wasser löslicher Aschentheil« abgezogen, so dass der Rest als »Kieselsäure und in Säuren lösliche Asche und Kohle« bezeichnet werden konnte.

Hierauf konnte zum

Zweiten Verbrennungsstadium der Substanz geschritten werden. Mit der gewohnten Vorsicht wurde das nun bereits stark verkohlte Material bis hinter die obere perpendikuläre Oeffnung der Muffelwölbung vorgeschoben, wo dasselbe, von dem intensivsten rothglühenden Hitzgürtel umspannt wurde. Nach zweistündiger Einwirkung dieses Hitzgrades war in der Regel das beabsichtigte Weissbrennen der Kohle erfolgt, und der Rückstand konnte nun dreist zur weiteren Verarbeitung dem Muffelofen entzogen werden. Doch geschah mir's besonders Anfangs, dass bei stickstoffreichen Substanzen die leicht schmelzbaren mineralischen Bestandtheile um die Kohlenpartikeln zusammenschmolzen, und dieses gleichsam amalgamirte Produkt eine dermassen schlackenartige Modification annahm, dass es selbst im fein zerstossenen Zustande den stärksten Lösungsmitteln lange Widerstand leistete, so dass ich einige Male sogar genöthigt war, eine Aufschliessung vorzunehmen durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali. Dass ich in solchen Fällen, wo eine derartige Aufschliessung erforderlich war, auf die Bestimmung der in dem sauren Auszug noch vorhandenen Alkalien verzichten musste, versteht sich von selbst. — Um jedoch diesen unangenehmen Zufällen mit Sicherheit vor-

zubeugen, gewöhnte ich mich später, zumal, wenn die zu verarbeitende Masse gross war, das zweite Verbrennungsstadium nach einer starken Viertelstunde zu unterbrechen, indem ich die Schälchen herausnahm und das Gewicht der langsam abgekühlten Kohle bestimmte, dieselbe sodann mit concentrirter Salzsäure $^1/_2$ Stunde auskochte, filtrirte und mit destilirtem Wasser so lange auswusch, bis die durchfliessenden Tropfen blaues Lackmusspapier nicht mehr rötheten. Der wieder getrocknete und von dem Filter gewonnene Rückstand wurde dann wieder zur Fortsetzung der Einäscherung in die Muffel zurückgebracht. Nach 7—10stündigem Verweilen in der Muffel war die Kohle zu einer hellgrauen, manchmal unter gewissen Bedingungen — wenn Eisen oder Kupfer zugegen war — auch wohl röthlich, braun, bläulich oder grünlich gefärbten Asche geglüht. Dieselbe wurde jetzt einer weiteren Gewichtsbestimmung unterzogen, und der sich ergebende Verlust von der schon einmal reducirten Gesammtaschenmenge ebenfalls abgezogen als verbrannte Kohle. Durch diese verschiedenen Komplementirrechnungen vermittels Addition und Subtraktion gewann ich jedesmal bei Abschluss der einzelnen Analysen eine erfreuliche Approbation meiner Arbeit; w. z. B., indem die vergleichende Nebeneinanderstellung des Kohlen- und Aschengehalts eines Organs minus dem zweimaligen Kohlenverlust mit dem Gesammtresultate addirten der Einzelergebnisse der ausgezogenen anorganischen Stoffe die Korrektheit meiner Tabellen durch die Richtigkeit der Gleichung unfehlbar verbürgte. Im Verlaufe dieser Brochüre werde ich noch mehrmals Gelegenheit nehmen, die Vortheile einer derartigen Kontrolle zu veranschaulichen, welche man sich auch fast bei jedem Schritt der Spezial-Analyse aus dem bearbeiteten Material entwickeln lassen kann.

Nachdem also die Asche weiss geglüht war, wurde sie mit concentrirter Salzsäure wiederholt ausgekocht, der Auszug successive mit heissem destillirtem Wasser auf der Gasflamme verdünnt und noch $^3/_4$ Stunde digerirt, worauf er filtrirt, das Filtrat aber sammt dem Waschwasser ungefähr zur Trockne eingedampft, und mit c. 30—40 Tropfen Salzsäure beträufelt wurde, wobei sich nach Zusatz von Wasser die vorhandene Kieselsäure als unlösliche weisse flockige Masse zu Boden

senkte. Sie wurde auf dem Filter gesammelt und zur weiteren Prüfung dem ersten Filterrückstande beigegeben. Das ungetrübte Filtrat jedoch wurde zur weiteren Behandlung als »salzsaurer Auszug der Asche« bezeichnet und zurückgestellt.

Bei der Prüfung der als Kieselsäure abgeschiedenen Rückstände ergab sich manchmal, dass Schwermetalle, durch die desoxydirende Eigenschaft der verbrennenden Kohle reducirt, mit der Kieselsäure in Salzsäure unlöslich blieben. Die Trennung wurde in diesem Falle vervollständigt durch anhaltendes Behandeln des Gemenges mit concentrirter kochender Salz-Salpetersäure. Die Flüssigkeit, von dem nunmehrigen Kieselsäurerückstande durch Filtration befreit, wurde dem salzsauren Auszuge beigefügt, die Glasetikette jedoch dahin berichtigt, dass statt »salzsaurer Auszug« »Königswasser Auszug« darauf geschrieben wurde.

Wenn nicht Heinr. Bose's Theorie über die teleoxydische anoxydische und meroxydische Körper, und die separirte Darstellung derselben aus den Geweben, so schön und vortrefflich im System,' in der Praxis als unhaltbar fast der Geschichte anheimgefallen wäre, so könnte mich vielleicht der Vorwurf treffen, ich hätte nach diesem Prinzip von der bloss verkohlten Substanz vor der gänzlichen Verbrennung auch einen salzsauren Auszug nehmen sollen, um die in *organischer Verbindung* in der Substanz befindlichen anorganischen Körper (anoxydische) von denen zu trennen, welche in *vollkommen oxydirtem Zustande* (als sogen. teleoxydische) darin enthalten sind. Allein eine so feine und gezwungene Separirung der Aschenauszüge schien mir in der That zu wenig lohnend, als dass ich meine ohnehin beschränkte Zeit dadurch noch mehr hätte zersplittern sollen. Wohl würde ich es jedoch vorgezogen haben, wenn der Beendigung meiner Arbeit eine längere Frist gestellt worden wäre, nach der Verfahrungsweise des Freih. v. Bibra vorerst die verschiedenen Wasser-, Aether- und Alkoholextrakte der frischen Drüsen für sich auf ihre Aschenbestandtheile zu untersuchen und den Rückstand zuletzt einzuäschern; wodurch man sich wenigstens annäherungsweise Schlüsse auf die topische Vertheilung der Salze in die heterologen Gewebstheile hätte erlauben können; wiewohl auch die Zuverlässigkeit der aus diesen Ergebnissen gezogenen Schlüsse noch

sehr problematisch wäre. Ich hielt mich daher stets an die oben beschriebene, von Scherer angerathene Methode der Aschenbestimmung. Einzelne auffallende und charakteristische Phänomene, welche mir beim Akt der Einäscherung der Organe hin und wieder aufgestossen sind, lassen sich füglich bei der Besprechung der verschiedenen Organe am Besten anführen, wesshalb ich denn auch weiter unten darauf zurückkommen werde.

Wir gehen nun über zur Beschreibung der

Analysirmethode der verschiedenen Aschenauszüge.

Wiewohl eigentlich ein vollständiges Paradigma wohl einen bequemeren Ueberblick über den analytischen Gang meiner Arbeiten gewähren würde, so konnte doch bei der vielseitigen Ausdehnung und Verzweigung der zoochemischen Detailoperationen eine bloss tabellarische Darstellung der analytischen Proceduren unmöglich auf eine gründliche Sondirung meiner Verfahrungsweise eingehen. Ich habe mir daher die Mühe nicht verdriessen lassen, den nachfolgenden Tabellen eine umfassende Beschreibung der befolgten Untersuchungsmethoden voranzuschicken, zumal ich es dem Zwecke dieser Abhandlung sowie der Rechtfertigung der gewonnenen Resultate schuldig zu sein glaubte, eine ausführliche Beleuchtung der von mir angewandten chemischen Operationen vorausgehen zu lassen.

Wir wenden uns nun zunächst zum

wässerigen Aschenauszug.

Wie schon oben angedeutet, wurde der gesammte wässerige Auszug auf dem Sandbade eingetrocknet, schwach geglüht und dem Gewichte nach bestimmt. Zur leichteren und zuverlässigeren Verarbeitung dieses Materials wurde gewöhnlich nur ein Theil der ganzen gewogenen Menge — bei sehr grossen Quantitäten pflegte ich zu decimiren — in Angriff genommen.

Dieser Theil wurde dann zuerst mit Wasser *) überbrüht, die nach längerem Stehen geklärte Flüssigkeit durch schwedisches Papier filtrirt, der rückbleibende Bodensatz mit Wasser

---

*) Ich brauche wohl nicht erst zu erwähnen, dass, so oft in dieser Abhandlung der Ausdruck Wasser gebraucht wird, stets destilirtes Wasser zu verstehen ist.

/$_2$ Stunde digerirt, und nach Absetzen der unlöslich bleibenden Salze die Lösung durch dasselbe Filter gegossen. Hierdurch erfiel schon der wässerige Auszug in zwei Abtheilungen, welche gesonderten Untersuchungen anheimfielen: eine Portion, welche ihre Löslichkeit in Wasser durch das Glühen nicht eingebüsst, eine andre, welche nach dem Glühen eine in Wasser unlösliche Modifikation erfahren hatte. Letztere wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit dem Filter getrocknet und geglüht und ihr Gewicht von dem der in Wasser ursprünglich löslichen Salze abgezogen, um später nach gesonderter Speialuntersuchung dem Gewichte der in Salzsäure oder in Salpetersäure löslichen Stoffe zugezählt zu werden.

I.

Der in Wasser löslich gebliebene, dem Gewicht nach bekannte Theil des wässerigen Aschenauszuges wurde in einer graduirten (Mohrschen) Bürrette auf 200 Kubik cm. verdünnt, wohl geschüttelt und in 4—5 gesonderten gleichen Volumstheilen à 50 Kubik cm. resp. 40 Kubik cm. in Bechergläser abgezogen, welche beziehungsweise mit den Buchstaben

A = zur Chlorbestimmung,
B = zur Bestimmung der Schwefelsäure,
C = „ „ der Phosphorsäure,
D = „ „ der Alkalien,
E = „ „ von Kalk und Magnesia

bezeichnet wurden.

A.

Chlorbestimmung.

Die mit 20 Tropfen Salpetersäure angesäuerte Lösung wurde successive so lange mit Silbersolution versetzt, bis kein neuer Niederschlag mehr entstand. Darauf wurde das bedeckte Glas, um es der zersetzenden Wirkung des Sonnenlichtes zu entziehen, in eine möglichst finstere Ecke des Sandbades gesetzt, wo sich unter dem Einfluss der Wärme gar bald der weisse, käsige Niederschlag von Chlorsilber vollständig bildete. Wenn sich nach 6 Stunden die überstehende klare Flüssigkeit von dem Niederschlag völlig abgegrenzt hatte, so wurden langsam

noch einige Tropfen salpetersauren Silberoxyds an einem Glasstabe hineingeleitet, um die Ueberzeugung von der vollständigen Sättigung der Flüssigkeit mit Silber zu gewinnen. Andern Tags wurde der Niederschlag nach mehrmaliger theilweisen Dekantation aufs Filter gebracht und mit demselben getrocknet; darauf, weil sonst beim Glühen das Papier unmöglich ohne unverbrannte Kohle zu hinterlassen, zerstört werden konnte, von dem Filter gelöst und geglüht, während zugleich das Filter mit den noch anhaftenden Partikeln von Chlorsilber separirt auf einem Schälchen eingeäschert, und die Asche dem geglühten Chlorsilber zugefügt wurde. Um den Verlust an Chlor auszugleichen, den das Zusammenglühen mit der Filterkohle durch Reduktion des Chlorsilbers herbeiführen konnte, wurde das etwa ausgeschiedene regulinische Silber nach dem Erkalten des Porzellantiegels durch Zusatz einiger Tropfen reiner Salpetersäure wieder in salpetersaures Silber verwandelt, worauf man es im Wasser trocknete, und durch Einträufeln von c. 10—12 Tropfen reiner Salzsäure als Chlorsilber wieder niederschlug. Um etwaigem Verluste durch Wegspritzen vorzubeugen, wurde auch jetzt wieder zur Trocknung die gelinde Wärme des Wasserbades benutzt, und erst nach vollständigem Trocknen das Chlorsilber über der Gasflamme als bräunliche, hornige Masse geschmolzen, aus welcher durch die bekannte stöchiometrische Proportion die Menge des Chlors bestimmt wurde.

Es verhält sich nämlich das Atomgewicht des Chlorsilbers (1792,21) : Atomgewicht des Chlors (443,20) = die gefundene Menge Chlorsilber) : x (gesuchte Menge Chlor); oder:

$$100{,}00 : 24{,}729 = \text{Ag. Cl.} : x.$$
$$x = 0{,}24729 \times \text{Ag. Cl.} = \text{Chlor.}$$

Nach Entfernung des als Reagens überflüssig zugesetzten Silbers mittels Salzsäure diente das Filtrat noch zu verschiedenen analytischen Zwecken. Bald wurde, wie unter Port. D näher besprochen wird, eine ergänzende Kalibestimmung damit vorgenommen; bald machte ich eine kontrollirende Bestimmung der Schwefelsäure durch Eingiessen einer Barytlösung nach der unter Port. B zu beschreibenden Methode.

Wenn ich wegen der geringen Substanzmenge von dem wässerigen Auszug der Asche nur vier Volumsportionen gemacht

atte, so benutzte ich obiges Filtrat zur Bestimmung des Kalks ittelst Schwefelsäure oder nach dem Verdampfen der Salzäure mittels oxalsaurem Ammoniak.

Am häufigsten jedoch wurde die vom Silber befreite salzaure Lösung der Port. A dazu benutzt, die Totalmenge des ali- und Natrongehaltes als schwefelsaure Alkalien zu bestimmen. Ich entfernte zu diesem Zwecke folgendermassen die übrien Substanzen aus der Flüssigkeit. Nachdem ich durch Einampfen und Erhitzen die überschüssige Salzsäure verjagt und en Rückstand mit Wasser wieder gelöst hatte, wurde diese Lösung ltrirt, das Filtrat erhitzt, ammoniakalisch gemacht und unter usatz von einigen Tropfen Salmiaklösung mit phosphoraurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, aus den phoshorsauren alkalischen Erden (Kalk und Magnesia) bestehend, urde nach einigen Stunden durch Filtration getrennt, in dem iltrat sodann die überschüssige Phosphorsäure durch essigaures Bleioxyd gefällt und durch Filtriren und sorgfältiges uswaschen des schweren Niederschlages entfernt. Nachdem ierauf in dem Filtrat das überschüssige Bleioxyd mittels Amoniak beseitigt war, wurde das ammoniakalische Filtrat einedampft, der Rückstand unter Zusatz von einigen Tropfen chwefelsäure langsam erhitzt, geglüht und als schwefelsaure lkalien gewogen. Von der Summe des erhaltenen schwefelauren Natron-Kali's wurde dann das schwefelsaure Kali abezogen, welches ich aus dem in Port. E gefundene Chlorkalium erechnet hatte. Der Rest gab das schwefelsaure Natron. Diese rbeit war in sofern lohnend, als sie mir durch Uebereinstimung der aus den schwefelsauren Salzen in Portion A und er aus den Chloralkalien in Portion E erhaltenen Gewichtahlen für Kali- und Natrongehalt die objektive Gewissheit und eberzeugung von der Richtigkeit meiner chemischen Operatioen und meines stöchiometrischen Kalkuls verschaffte.

B.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung B wurde mit hlorbaryum so lange versetzt, bis nach Absetzung des enttandenen feinen weissen, sandigen Niederschlags von schwefel-

saurem Baryt in der überstehenden, ganz klaren Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von der Chlorbaryumsolution keine Reaktion mehr entstand. Den anderen Tag wurde die vom Niederschlage deutlich abgegrenzte Flüssigkeit behutsam auf ein Filtrum abgegossen und die unlösliche Masse mit kochendem Wasser überbrüht. Nachdem die Flüssigkeit wieder vollständig hell war, dekantirte man auf dieselbe Weise wieder in's Filtrum ab und wiederholte zur grösseren Sicherheit die Operation der Uebergiessung mit heissem Wasser und der Dekantirung noch einmal, indem man zugleich jetzt auch den schwefelsauren Barytniederschlag selbst mit auf das Filtrum goss. Dieses wurde sodann ausgewaschen, sammt Inhalt langsam getrocknet, darauf der schwefelsaure Baryt vom Filtrum gelöst und in einem gewogenen Platintiegel geglüht während man gleichzeitig auf einem Platinblech das Filter mit den anhaftenden Salztheilchen vollkommen weiss brannte und die vom Filter erhaltene Asche dem geglühten schwefelsauren Baryt hinzufügte. Nachdem nun der schwefelsaure Baryt nach dem Erkalten zur Zerstörung eines etwaigen Antheils von Schwefelbaryum noch einmal mit einigen Tropfen einer Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure befeuchtet und langsam erhitzt worden war, wurde derselbe noch einmal heftig geglüht, und der Platintiegel sammt Inhalt nach gänzlichem Erkalten gewogen. Nach Abzug des Gewichts des Platintiegels wurde aus der gewonnenen Gewichtsmenge des schwefelsauren Barytsalzes der Gehalt der Schwefelsäure berechnet nach der Formel:

Das Atomgewicht des schwefels. Baryts (1454,85) verhält sich zum Atomgewicht der Schwefelsäure (500,00) = die gefundene Menge schwefelsaur. Baryt zur gesuchten Menge Schwefelsäure; oder:

$$100,00 : 34,36 = (\dot{B}a\ \dddot{S}) : x.$$

$$x = 0,3436 \times \dot{B}a\ \dddot{S} = \text{Schwefelsäure}.$$

In dem vom schwefelsauren Baryt getrennten Filtrat wurde nun der überschüssige Baryt zuweilen durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt und von den übrigen alkalischen Erden und den Alkalien geschieden, hierauf die alkalischen Erden, nämlich Kalk und Magnesia, nach der unter Port. E noch zu beschreibenden Methode bestimmt, nachdem die Flüssigkeit zuvor zur

Verjagung der überflüssigen Säure bis fast zur Trockne eingedampft und in Essigsäure gelöst war. Die Resultate dienten zum Vergleiche mit den sub E erzielten Ergebnissen. Je nach Umständen wurden auch statt der alkalischen Erden die Alkalien aus dieser Flüssigkeit bestimmt, indem nach dem Eindampfen und Wiederauflösen der Flüssigkeit der Baryt, der Kalk und die Magnesia, sowie die Säuren nach der unter Port. D befolgten Methode entfernt, der Rückstand eingedampft und in Toto als Chloralkalien bestimmt wurde.

C.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Nachdem der Flüssigkeit C eine ziemliche Quantität, etwa 8 □ *Cm.* Salmiak zugefügt waren, wurde sie mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, und durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (sogen. Tripelphosphat) gefällt, während die Schwefelsäure mit den in Lösung befindlichen Alkalien schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali bildete. Nach 24stündigem Stehen wurde der weisse krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniak- und salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Dieses getrocknete Pulver hatte die Zusammensetzung PO_5, 2 MgO, NH_4O + 2 aq; 10 Aequivalente Wasser waren beim Trocknen entwichen, die 2 noch übrigen nebst dem Ammoniak verflüchtigten sich beim Glühen der getrockneten Masse. Die Einäscherung und Gewichtsbestimmung wurde nach derselben Methode bewerkstelligt, wie bei dem vorerwähnten schwefelsauren Baryt. Nur ist noch zu bemercken, dass ich die vollständige Verbrennung des Filtrums oft erst durch Anfeuchtung mit einigen Tropfen Salpetersäure erzielen konnte. — Das geglühte Produkt, eine gräulich-weisse Masse war pyrophosphorsaure Magnesia, von welchem Salz natürlich nur die Phosphorsäure in Rechnung zu bringen war. Die aus diesem Wasserauszuge gewonnene Phosphorsäure hatte sich in der Asche begreiflicher Weise nur als an Alkalien gebunden vorfinden können. Berechnet wurde sie aus der pyrophosphorsauren Magnesia nach der Gleichung:

Das Atomgewicht der pyrophosphorsauren Magnesia (1407,05) verhält sich zum Atomgewicht der Phosphorsäure (891,55) = Gewicht der gefundenen pyrophosphorsauren Magnesia zu dem gesuchten Gewicht der Phosphorsäure; oder:

$$100,00 : 63,36 = (2\ Mg\ PO^5) : x.$$

$x = 0,6337 \times$ pyrophosphors. MgO = Phosphorsäure.

Bezüglich der Eigenschaften des Niederschlages, und der beim Behandeln desselben beobachteten Vorsicht verweise ich auf die unten folgende Port. E b., wo aus dem Niederschlag der phosphorsaur. Ammon.-Magnesia die in dem Wasserauszuge enthaltene Magnesia bestimmt wird.

Weber will die Erfahrung gemacht haben, dass pyrophosphorsaure Magnesia durch Ammoniak nicht vollständig gefällt werde und räth deshalb, durch Glühen der Asche mit kohlensaurem Natron-Kali die etwa vorhandenen pyrophosphorsauren Salze vorher in dreibasische Salze zu verwandeln. Diese Vorsicht wird aber bei längerem Stehen und Wiederabdampfen des wässerigen Auszuges, wobei die zweibasisch phosphors. Salze wieder zu dreibasischen werden, überflüssig. Seinem Rathe würde ich übrigens doch gefolgt sein, wenn mir die Versuche mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid in dem Filtrat die Reaktion auf Phosphorsäure selbst nach 24stündigem Stehen nicht versagt hätten. In dem wässerigen Auszug der Kohle wenigstens war also die Phosphorsäure vollständig durch Magnesiasalz und Ammoniak gefällt worden; dass auch in dem salzsaurem Auszuge die Fällung vollständig wurde, dafür sorgte ich durch die später anzugebenden Massregeln.

D.

Bestimmung der Alkalien.

Die Flüssigkeit D wurde zur Trockne verdampft, geglüht und in Wasser wieder gelöst, diese Lösung mit Barytwasser versetzt, so lange ein neuer Niederschlag entstand, und eine Zeit lang erwärmt. Durch den Baryt wurden Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie Magnesia als Hydrat gefällt. Die

in der Lösung vorhandenen Alkalien, nebst überschüssigem Baryt und allenfalls vorhandenem Kalk wurden durch Filtration von dem Niederschlage befreit, Baryt und Kalk aus der Lösung durch kohlensaures Ammoniak entfernt., das Filtrat verdampft und nach Zusatz von etwas Salzsäure langsam erwärmt und in einem tarirten Schälchen geglüht.

Dieser geglühte Rückstand, welcher aus Chlorkalium und Chlornatrium bestand, wurde nach dem Erkalten in dem Schälchen gewogen und nach Abzug des Schälchengewichtes die Menge der Chloralkalien notirt.

Die Chloralkalien wurden hierauf in wenig warmem Wasser nebst etwas Salzsäure gelöst, eine weingeistige Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt und die so behandelte Flüssigkeit langsam eingedampft; hierauf absoluter Alkohol zugegossen, worin sich nur das Natronsalz lös'te, das Kalium dagegen als Kaliumplatinchlorid als zitronengelber Niederschlag ungelöst blieb. Mittlerweile hatte ich ein kleines Filtrum bei 100° C. getrocknet und gewogen. Durch dasselbe wurde diese weingeistige Lösung abfiltrirt, der Rückstand mit Alkohol von 80% ausgewaschen, während das Filtrat noch einmal eingedampft, wie zuvor gelöst und zu dem ersten Niederschlag mit denselben Vorsichtsmassregeln filtrirt und ausgewaschen wurde. Zum Abspühlen des Schälchens bediente ich mich eines Spritusfläschchens, welches mit Weingeist gefüllt war.

Der Rückstand wurde dann sammt dem Filter bei 100° C. im Luftbade getrocknet, über Schwefelsäure abgekühlt und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichtes erhielt ich die Menge des gewonnenen Kaliumplatinchlorids. Aus demselben berechnete ich das Chlorkalium nach der Proportion.

Das Atomgewicht des Kaliumplatinchlorids (3052,04) verhält sich zum Atomgewicht des Chlorkaliums (932,14) = das gefundene Kaliumplatinchlorid zum gesuchten Chlorkalium, oder:

$$100{,}00 : 30{,}54 = (Pt\ Cl_2 + K\ Cl) : x.$$
$$x = 0{,}3054 \times (Pt\ Cl_2 + K\ Cl) = \text{Chlorkalium}.$$

Das gefundene Chlorkalium wurde von dem oben bestimmten Totalgewichte der Chloralkalien subtrahirt; der Rest er-

gab das Chlornatrium. Aus dem Chlorkalium und Chlornatrium ergaben sich Kali und Natron durch folgende Berechnung:

Das Atomgewicht des Chlorkaliums (932,15) verhält sich zum Atomgewicht des Kaliums (488,95) = gefundenes Chlorkalium zu gesuchtem Kalium; oder:

$$100{,}00 : 52{,}45 = (K\ Cl) : x.$$
$$x = 0{,}5245 \times K\ Cl = \text{Kalium}.$$

Hieraus ergab sich:

$$488{,}94 : 588{,}94 = \text{Kalium zu Kali; oder:}$$
$$83{,}02 : 100{,}00 = K : x.$$
$$x = \frac{100\ \text{Kalium}}{83{,}02} = \text{Kali; oder:}$$

Man multiplizirt das gefundene Chlorkalium mit 0,63182; das Produkt = Kali.

Das Natron wurde aus der gefundenen Menge Chlornatrium aus folgenden Proportionen berechnet:

Das Atomgewicht des Chlornatriums (730,37) verhält sich zum Atomgewicht des Natriums (287,17) = das gefundene Chlornatrium zum gesuchten Natrium; oder:

$$100{,}00 : 39{,}32 = (Na\ Cl) : x.$$
$$x = 0{,}3932 \times Na\ Cl = \text{Natrium}:$$

hieraus berechnete sich:

$$\frac{287{,}17}{(\text{Atomgewicht des Na})} : \frac{387{,}17}{(\text{Atomgewicht des NaO})} = Na : NaO$$

oder:

$$74{,}17 : 100{,}00 = Na : x.$$
$$x = \frac{100\ Na}{74{,}17} = \text{Natron; oder:}$$

man multiplizirte das gefundene Gewicht des Chlornatriums mit 0,53010; das Produkt ergab die Menge des Natrons.

Um mich von der Genauigkeit dieser Methode zu überzeugen, habe ich einmal den schon gewogenen Kaliumplatinchloridniederschlag geglüht, mit Salzsäure gekocht und die salzsaure Lösung filtrirt. Das Chlorkalium nebst überschüssiger Salzsäure gingen natürlich durch's Filter; aus dem rückständigen Platin berechnete ich, nachdem ich dasselbe stark geglüht hatte, das Kalium, welches in seiner Verbindung gewesen war.

Eine vergleichende Zusammenstellung des in letzterer Weise erhaltenen Kalium mit dem aus dem getrockneten Kaliumplatinchlorid berechneten gab übereinstimmende Zahlen; die Methode erschien mir somit als vollkommen zuverlässig.

Ausnahmsweise habe ich auch einige Male in der zur Alkalienbestimmung zu verwendenden Flüssigkeit nach den oben geschilderten Manipulationen den zur Entfernung der Erden u. s. w. beigefügten überschüssigen Baryt statt durch kohlensaures Ammoniak durch Schwefelsäure gefällt und entfernt und die Alkalien als neutrale schwefelsaure Salze bestimmt, welche sich durch Glühen mit der überschüssigen Schwefelsäure unter Zusetzung von etwas kohlensaurem Ammoniak gebildet hatten. Das Kali wurde dann mittlerweile aus Port. A nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure als Kaliumplatinchlorid bestimmt, aus diesem erst Kali, dann schwefelsaures Kali berechnet, und letzteres Salz von den aus Port. D erhaltenen schwefelsauren Alkalien abgezogen, worauf das schwefelsaure Natron restirte. Die Berechnung der Alkali-Basen aus ihren schwefelsauren Salzen war einfach und geschah nach den bekannten Formeln:

I.

Das Atomgewicht des schwefelsauren Kali (1088,94) verhält sich zum Atomgewicht des Kali (588,94) = das gefundene schwefelsaure Kali zum gesuchten Kali; oder:

$$100{,}00 : 54{,}08 = (KO\ SO^3) : x.$$

$$x. = 0{,}5408 \times (KO\ SO^3) = \text{Kali}.$$

II.

Das Atomgewicht des schwefelsauren Natron (887,17) verhält sich zum Atomgewicht des Natron (387,17) = das Gewicht des gefundenen schwefelsauren Natron zum Gewicht des gesuchten Natron; oder:

$$100{,}00 : 43{,}64 = (NaO\ SO^3) : x.$$

$$x = 0{,}4364 \times (NaO\ SO^3) = \text{Natron}.$$

Der einzige Vorzug dieser in der Praxis sonst sehr selten angewandten Methode der Alkalienbestimmung war für mich der, dass ich gleichzeitig mit den Gesammtalkalien in der Portion D das Gewicht des Kali aus dem überschüssigen Material

der Portion A (vergl. S. 29) bestimmen konnte, wodurch ich wenigstens häufig Zeit gewann.

Das Natron wurde bei einigen Versuchen der Kontrolle halber aus der vom Kaliumplatinchloridniederschlage abfiltrirten Lösung direkt bestimmt, indem ich nach Eindampfen und heftigem Durchglühen des Filtrats das Natron mit Wasser löste und durch Filtriren vom Platin trennte. Diese natronhaltige Flüssigkeit wurde dann langsam eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet und, damit nicht durch dekrepitirende Entweichung des mechanisch eingeschlossenen Krystall-Wassers ein Verlust an Salzpartikeln entstehe, nach und nach erhitzt, darauf schwach geglüht, gewogen und als Chlornatrium bestimmt. Da ich jedoch jedesmal befriedigende Resultate erzielte, so wurde später, um Zeit zu ersparen, diese Kontrolloperation unterlassen.

E.

Bestimmung von Kalk und Magnesia.

a.

Bestimmung von Kalk.

Der mit Essigsäure versetzten Lösung E wurde oxalsaures Ammoniak zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstand. Dieser Niederschlag wurde nach 24 Stunden filtrirt und zu einem feinen weissen Pulver getrocknet, dieses Pulver, welches aus $CaO + C_2\ O_3 + 1$ aq. bestand, zur Verjagung des Wassers und Verwandlung der Oxalsäure in Kohlensäure bis zur schwachen Rothglühhitze im Platintiegel erhitzt, darauf vorsichtig mit einem Glasstäbchen einige Tropfen concentrirte kohlensaure Ammoniaklösung zugesetzt (um den durch Glühen entstehenden Aetz-Kalk wieder in kohlensauren zu verwandeln), der Tiegel dann schwach und allmälig noch einmal geglüht und der kohlensaure Kalk nach dem Erkalten gewogen. Der Kalk berechnete sich aus diesem kohlensauren Salz nach Abzug des Tiegelgewichts durch die Formel:

Das Atomgewicht des kohlensauren Kalks (625,00) verhält sich zum Atomgewicht des Kalks 350,00 = das gefundene

Gewicht des kohlensauren Kalks zum gesuchten Gewicht des Kalks; oder:

$$100,00 : 56,00 = (CaO\ CO^2) : x.$$
$$x = 0,5600 \times (CaO\ CO^2) = \text{Kalk}.$$

b.

Magnesiabestimmung.

Das vom oxalsauren Kalk getrennte Filtrat liess, mit überschüssigem Ammoniak und Salmiak versetzt, alle Magnesia als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (PO_5, $2MgO$, $NH_4O + 12aq$) zu Boden sinken, sobald man eine Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss zugefügt und die Mischung mit einem Glasstabe hinlänglich gerührt hatte. Dieser Niederschlag blieb stehen bis zum folgenden Tage; dann wurde er auf ein Filtrum gebracht, und die am Glase anklebenden Krystalle mittels einer Federfahne auf das Filtrum hinzugespühlt. Nach vollständigem Ablaufen der Flüssigkeit wurde der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser 2 Stunden lang ausgewaschen, dann getroknet, vom Filter gelöst und in einem bedeckten Platintiegel erst gelinde, dann heftig geglüht. Das vom Niederschlag möglichst sorgfältig befreite Filtrum wurde auf einem Platinblech inzwischen langsam verbrannt, die Filterasche dem geglühten Niederschlage beigegeben, beides noch einmal zusammen stark geglüht, und dadurch das Ammoniak verjagt; darauf wurde die geglühte Masse zum Erkalten unter die Glasglocke gestellt und gewogen als pyrophosphorsaure Magnesia ($PO_5 + 2MgO$). Es verhält sich aber das Atomgewicht der pyrophosphorsauren Magnesia (1407,05) zum doppelten Atomgewicht der Magnesia (515,50) = die gefundene Menge pyrophosphorsaure Magnesia zur gesuchten Menge Magnesia; oder:

$$100,00 : 36,64 = (PO^5 + 2MgO) : x.$$
$$x = 0,3664 \times (PO^5 + 2MgO) = \text{Magnesia}.$$

II.

Im Wasser unlöslicher Antheil des wässerigen Aschenauszugs.

Da die Untersuchung dieses Aschentheiles nach derselben

Methode ausgeführt würde, wie die des ursprünglich durch Wasser nicht ausgezogenen Rückstandes, so erlaube ich mir, auf die sub III nachfolgende Analysirungsmethode zu verweisen. Nur sei noch bemerkt, dass ich, durch einige Vorversuche von der Abwesenheit der Schwermetalle in dem nach III behandelten, zu II gehörigen Material überzeugt, später zur Prüfung auf dieselben übergehen konnte. Nur auf Eisen und Mangan musste in II jedesmal besondere Rücksicht genommen werden.

III.

Die von dem wässerigen Auszug und der Kohle befreite rückständige Asche.

Die ganze gewogene Masse wurde erst mit Salpetersäure gelöst, und in dem löslichen filtrirten Antheil mit salpetersaurem Silber eine Reaktion auf Chlor gemacht. Da sich die Abwesenheit desselben in mehreren auf einander folgenden Fällen constatirte, so habe ich diese zeitraubende Probe in der Folge unterlassen. Nachdem ich das Silber durch Salzsäure herausgefällt, sorgfältig gewaschen und im Filtrat durch eine Probe mit Salzsäure mich von der Abwesenheit des Silbers überzeugt hatte, fügte ich die salpetersaure Lösung zu dem in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Rückstande, goss concentrirte Salzsäure hinzu und digerirte mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade; den hierbei unlöslich bleibenden Rückstand sammelte ich auf einem Filter und glühte ihn, nachdem er gehörig ausgewaschen und getrocknet war, heftig durch. Das Filtrat dampfte ich stark zur Trockne ein und übergoss es sodann mit wenig Salzsäure. Der gallertartige Niederschlag welcher sich in dieser Flüssigkeit nach Verdünnung mit Wasser deutlich abschied, wurde auf's Filter gebracht und nachdem er vollständig ausgewaschen war, getrocknet, geglüht und mit dem in Königswasser unlöslich gebliebenen Rückstande vereinigt, um als Kieselsäure gewogen zu werden. Zur Probe wurde diese gewogene Kieselsäure mit Soda zusammengeschmolzen, wobei sich in Wasser lösliches kieselsaures Alkali bildete. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich dann die Kieselsäure wieder aus und fiel gallertartig nie-

der, während das Natron mit dem Chlor der Salzsäure in Verbindung trat. Das Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure ergab sich dem Gewicht derselben bei der ersten Bestimmung in der Regel vollkommen gleich, was mir für die Korrektheit des eingeschlagenen Verfahrens bürgte. Die von der Kieselsäure getrennte saure Flüssigkeit wurde bis nahe zur Trockne eingedampft und kochendes Wasser zugesetzt bis sie nur schwach gelblich gefärbt, übrigens aber ganz hell und durchsichtig war. Hierauf wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas 2 Stunden lang hindurch geleitet, und der entstehende Niederschlag nach Farbe und Volumen beurtheilt. Nachdem sich dieser Niederschlag von Schwefelmetall hinlänglich gesenkt hatte, und die im Becherglase überstehende Flüssigkeit völlig hell geworden war, filtrirte ich ab und wusch den Rückstand mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser rein aus, worauf ich den Niederschlag von dem Filtrum mittels der Spritzflasche möglichst löste und nebst der Filterasche mit Salpetersäure kochte. Hierdurch wurden die Schwefelmetalle unter Bildung von salpetersauren und schwefelsauren Salzen gänzlich gelöst. Diese salpetersaure Lösung wurde dann etwas eingedampft, mit Wasser verdünnt und durch Filtration von dem darin suspendirten zusammengeballten Schwefelüberschuss befreit, in dem Filtrat darauf mit verdünnter Schwefelsäure das etwa vorhandene Blei gefällt; nach 48 Stunden wurde das entstandene schwefelsaure Bleioxyd auf ein kleines Filter gebracht und die letzten Spuren aus dem Becherglase sorgfältig nachgespühlt. Nur zweimal jedoch ist es mir gelungen, das Blei durch direkte Wägung zu bestimmen. Die Methode, der ich mich bei spurweise vorhandenem Blei bediente, wird unten bei den Einzelanalysen angeführt werden.

Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte, oder wenn keine Bleireaktion erfolgte, ursprüngliche salpetersaure Lösung wurde zur Untersuchung auf Kupfer verwendet. Zu diesem Zwecke wurde sie zur Verjagung der Säure eingedampft, und durch Zusatz von Wasser verdünnt; diese verdünnte Flüssigkeit wurde sodann über dem Wasserbade fast bis züm Kochen 10 Minuten lang erhitzt und inzwischen reine verdünnte Kalilauge zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Nachdem sich derselbe deutlich abgesetzt hatte, wurde zuerst die Flüs-

sigkeit auf ein Filtrum gebracht; sodann der Niederschlag mit heissem Wasser (zur vollständigen Lösung des Kali's) ebenfalls auf's Filtrum nachgespühlt und ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde auf einem gewogenen kleinen Porzellanscherben über der durch Luftzug verstärkten Gasflamme heftig geglüht, die Filterasche hinzugefügt, nach einigem Abkühlen rasch unter die Glasglocke über Schwefelsäure gebracht und fast noch warm gewogen, weil sonst das Kupferoxyd wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft leicht eine fehlerhafte Gewichtsvermehrung erlitten hätte.

Während die bis dahin abgehandelten Stoffe des in Wasser unlöslichen Aschenrückstandes jedesmal, wegen des seltenen Vorkommens derselben, nach und nach aus dem ganzen vorhandenen Aschen-Material bestimmt wurden, schlug ich bei der Analyse der noch übrigen Verbindungen der Phosphorsäure, des Eisenoxyds, des Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure und der allenfalls noch vorhandenen Alkalien, das schon beim wässerigen Auszuge besprochene Verfahren ein, indem ich den gesammten sauren Aschenauszug, aus welchem die obengenannten drei Verbindungen: Kieselsäure, Blei- und Kupferoxyd bereits bestimmt waren, in 4 gleiche Volums-Portionen theilte und gleichzeitig nach folgender Methode behandelt.

Portion A.

Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds, der phosphors. Erden.

Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt und der entstandene, von dem vorhandenen Eisen gewöhnlich röthlich-gelb gefärbte Niederschlag im bedeckten Becherglase einige Stunden stehen gelassen. Darauf wurde e[illegible] auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasse[illegible] ausgewaschen, sammt dem Filter in einer Porzellanschale aus[illegible] gebreitet, mit einigen Tropfen Essigsäure beträufelt, das Fi[illegible] trum sodann mittels der Spritzflasche von den anhängende[illegible] Theilen des Niederschlages gründlich befreit, und das ganze m[illegible] Essigsäure behandelte Material 4—6 Stunden lang zurückg[illegible] stellt. Hierdurch hatte das phosphorsaure Eisen, gewöhnlich ab[illegible] auch ein Theil des pyrophosphorsauren Kalks ($PO^5 + {}_2Ca$[illegible] $+ HO$) welcher wahrscheinlich durch die Einwirkung der E[illegible]

-igsäure diese in Wasser schwer lösliche Modifikation angenommen hatte, seine Löslichkeit nicht verloren; konnte demnach durch Filtration von dem grössten Theile des phosphorsauren Kalks und der pyrophosphorsauren Magnesia, so wie von der überschüssigen Phosphorsäure getrennt und auf dem Filtrum gesammelt werden. Nach dem Auswaschen dieses Filterinhaltes wurde derselbe mit dem Filter getrocknet, geglüht und gewogen. Hierdurch erhielt ich die Menge des phosphorsauren Eisenoxyds + pyrophosphorsauren Kalk.

1.

Bestimmung des phosphors. Eisens.

Diese gewogene Masse wurde nun wieder in wenig Salzsäure gelös't, eine zur Verdünnung hinreichende Quantität Wasser zugesetzt, das Ganze zu einem geringen Volumen eingedampft, und etwas verdünnte Schwefelsäure eingeträufelt, die Mischung hierauf in ein Medizinglas übergegossen. Auf Zusatz von dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols fiel der in der Flüssigkeit enthaltene Kalk als schwefelsaurer Kalk nieder, den man sich in dem mit einem Korkstöpsel sorgfältig verschlossenen Glase 24 Stunden lang senken liess. Alsdann wurde dieser Niederschlag abfiltrirt, mit etwas verdünntem und zur grösseren Vorsicht schliesslich mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Differenz zwischen dem oben berührten Gesammtgewicht des in Essigsäure unlöslich gebliebenen Rückstandes und dem Gewicht des aus dem schwefelsauren Kalk berechneten phosphorsauren Kalkes war die Menge des vorhandenen phosphorsauren Eisenoxyds ($3 PO^5 + 2 F^2O^3$). Von diesem Salze musste sowohl die Säure, wie die Basis in Rechnung gebracht werden, weil beide dem zu suchenden Material angehörten.

Da ich mit der Zeit ökonomisch zu Rath gehen musste, habe ich die zeitraubende direkte Bestimmung des Eisens etwa durch Fällung mit Schwefelammonium aus der neutralisirten Flüssigkeit unterlassen. Uebrigens waren die aus den verschiedenen Gewichtsberechnungen sich ergebenden Data so zuverlässig, dass sie wohl keiner Correktur durch direktere Analyse bedurften.

Von dem nach dem obigen Verfahren erhaltenen schwefelsauren Kalk war natürlich die Schwefelsäure, welche als Reagens bloss hinzugefügt war, nicht den anorganischen Organbestandtheilen beizurechnen. Der Kalk wurde daher aus diesem schwefelsauren Salze nach folgender Formel berechnet.

Das Atomgewicht des schwefelsauren Kalks (850,00) verhält sich zum Atomgewicht des Kalkes (350,00) = die gefundene Menge schwefelsauren Kalks zu der gesuchten Menge Kalk; oder:

$$100{,}00 : 41{,}18 = (CaO + SO^3) : x.$$

$$x = 0{,}4118 \times (CaO + SO^3) = \text{Kalk}.$$

Da übrigens dieser Kalk in der analysirten Aschenlösung als phosphorsaure Kalkerde zugegen gewesen war, und zwar in dem geglühten und nach dem Glühen gewogenen Niederschlage als pyrophosphorsaurer Kalk (PO^5 $_2CaO$), so musste nebst dem Kalk auch noch die zu demselben gehörige Phosphorsäure in Anschlag gebracht werden. Ich berechnete dieselbe nach der Proportion:

Es verhält sich das doppelte Atomgewicht des Kalks = 56 zum Atomgewicht der Phosphorsäure = 71,36 wie das Gewicht des gefundenen Kalks zum Gewicht der gesuchten Phosphorsäure (56 : 71,36 = 2CaO : PO^5) oder:

Ich multiplizirte den gefundenen Kalk mit 1,2743, um die Menge der Phosphorsäure zu finden, welche sich mit demselben zu PO^5 + 2 CO verbunden hatte.

2. a.

Bestimmung des Kalks.

Das Filtrat von dem in Essigsäure ungelösten Niederschlage wurde während der eben beschriebenen Operation gleichzeitig, nachdem ich es zur Fällung der Kalkerde mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak versetzt hatte, 24 Stunden lang in einem verkorkten Medizinglase zurückgestellt; hierauf der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat in einem Becherglase aufgefangen. Der Niederschlag selbst wurde bei mässigem Wärmegrade getrocknet, möglichst vollständig vom Filtrum abgelöst, und letzteres in einem gewogenen Platintiegel vollständig verbrannt. Die erkaltete Asche beträufelte ich dann mit einigen Tropfen concentrirter Lösung

von kohlensaurem Ammoniumoxyd und liess es auf dem Sandbade langsam verdunsten, wodurch dann die etwa durch das Glühen entwichene Kohlensäure des am Filtrum zurückgebliebenen kohlensauren Kalks wieder ergänzt wurde. — Darauf wurde der oxalsaure Kalk der Filterasche im Platintiegel beigefügt und so lange mit derselben über der Gasflamme einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis sämmtlicher oxalsaurer Kalk in kohlensauren verwandelt war, was man in 10—15 Minuten erzielt hatte.

Eine Prüfung mit einem befeuchteten Streifen Curcumapapier überzeugte mich, wenn es durch die Berührung mit der Asche nicht braun gefärbt wurde, von der Abwesenheit kaustischen Kalks.

Ich liess dann den gräulich-weissen kohlensauren Kalk über Schwefelsäure langsam erkalten, und bestimmte nach dem Wägen die Menge des Kalkes durch Multiplikation des kohlensauren Kalks mit 0,560; denn das Atomgewicht des kohlensauren Kalks verhält sich zum Atomgewicht des Kalks wie der gefundene kohlensaure Kalk zum gesuchten Kalk; oder:

$$100 : 56 = CaO\ CO^2 : x.$$

$$x = 0{,}56\ (CaO\ CO^2) = \text{Kalk}.$$

Der gefundene Kalk konnte dem Kalke beigezählt werden, den ich schon früher aus dem schwefelsauren Kalk gewonnen hatte.

2. b.

Bestimmung der phosphorsauren Bittererde.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak stark übersättigt, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wurde. Den andern Tag wurde dieser Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wurde vom Filtrum möglichst rein abgesondert und über der Gasflamme in einem gewogenen Platintiegel geglüht, während gleichzeitig das Filtrum, nachdem man es mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und gelinde erwärmt hatte, über einer anderen Gasflamme eingeäschert und die Asche der Salzmasse hinzugefügt wurde. Durch das Glühen war das Ammoniak verflüchtigt und das Tripelphos-

phat in phosphorsaure Magnesia umgewandelt worden. Sowohl die Säure als die Basis dieses Salzes waren in dem zu untersuchenden Aschenmaterial ursprünglich enthalten; es mussten also auch beide in Rechnung gesetzt werden. Aus der nach dem Erkalten und Wägen erhaltenen Gewichtszahl berechnete sich demnach

a) Die Magnesia nach der Proportion:

Das Atomgewicht der pyrophosphorsauren Magnesia (1407,05) verhält sich zum doppelten Atomgewicht der Magnesia (515,05 = die gefundene Menge pyrophosphors. Magnesia zur gesuchten Menge Magnesia; oder:

$$100{,}00 : 36{,}64 = (2\ MgO + PO^5) : x.$$
$$x = 0{,}3664 \times (2\ MgO + PO^5) = \text{Magnesia}$$

oder man erhält auch die Magnesia durch Multiplikation des gefundenen pyrophosphorsauren Salzes mit 0,3592.

b) Die Phosphorsäure-Menge ergibt sich aus der Proportion:

Das Atomgewicht der pyrophosphorsauren Magnesia (1407,05) verhält sich zum Atomgewicht der Phosphorsäure (891,55) = die gefundene Menge pyrophosphors. Magnesia zur gesuchten Menge Phosphorsäure; oder:

$$100{,}00 : 63{,}36 = (2\ MgO\ PO^5) : x$$
$$x = 0{,}6336 \times (2\ MgO\ PO^5) = \text{Phosphorsäure}$$

oder man erhält die Phosphorsäure auch durch Multiplikation der gefundenen pyrophosphorsauren Magnesia mit 0,6408.

2. c.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Die von dem Kalkerdeniederschlag abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde (unter gleichzeitigem Zusatz von Chlorammonium) mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt. Hierdurch wurde die ganze Menge der in der Flüssigkeit noch vorhandenen Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Behandlung und Berechnung dieses Niederschlages geschah ganz in derselben Weise, wie ich es (Seite 33) bei der Phosphorsäure-Bestimmung beschrieben habe.

3.

Bestimmung des Kalks und der Magnesia, die nicht an Phosphorsäure gebunden waren, sowie der Alkalien.

Während der unter 1 und 2 beschriebenen Manipulationen wurde die vom ersten Ammoniak-Niederschlag der Port. A abfiltrirte Flüssigkeit zu gleicher Zeit auf diejenige Kalk- und Talkerde geprüft, welche auf Zusatz von Ammoniak nicht gefällt, folglich nicht als Phosphate in der Substanz zugegen waren.

3. a.

Bestimmung des Kalks.

Die Bestimmung des Kalks geschah nach folgendem Verfahren: Die ammoniakalische Lösung wurde zur Verjagung des grösseren Theils Ammoniak langsam bis zu einer mittelmässigen Consistenz verdampft; darauf mit Essigsäure schwach übersättigt und mit Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag von oxalsaurem Kalk wurde dann weiter behandelt und gewichtlich bestimmt nach Port. A. 2. a.

3. b.

Bestimmung der Magnesia.

In dem vom oxalsauren Kalk geschiedenen Filtrat wurde die Magnesia bestimmt durch Zusatz von Phosphorsäure, nachdem vorher die essigsaure Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht worden war. Die weitere Behandlung des entstandenen Tripelphosphatniederschlags geschah nach Port. A. 2. b. Dass die Phosphorsäure, weil sie blos als Reagens zugefügt war, von dem Gewicht der resultirenden pyrophosphorsauren Magnesia abgezogen wurde, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Anmerkung zu Port. A.

Die von dem zuletzt erwähnten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit benutzte ich noch zur vergleichenden Bestimmung der Alkalien, welche übrigens inzwischen auch schon aus Port. bestimmt worden waren. Zu diesem Behufe brauchte die Lösung nur noch von der überschüssig zugesetzten Magnesia befreit zu werden. Dieses geschah durch überschüssiges Barytwasser, welches die Magnesia als Hydrat fällte. In dem

von diesem Niederschlag befreiten Filtrat wurde der Baryt durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nachdem nun auch der schwefelsaure Baryt durch Filtriren und Auswaschen entfernt war, wurde die Flüssigkeit auf Kali und Natron geprüft, indem sie eingedampft, der Rückstand in einem Platintiegel mit der noch vorhandenen Schwefelsäure allenfalls unter Zusatz von einem kohlensauren Ammoniakkryställchen langsam erhitzt und endlich heftig geglüht wurde. Die Gegenwart des hohlensauren Ammoniak sollte nämlich dazu dienen, das saure schwefelsaure Salz leicht in das neutrale umzuwandeln.

Das übrige Verfahren war im Allgemeinen dasselbe, wie das bei dem in Wasser löslichen Aschenauszug (nach Seite 34 f.) eingeschlagen.

Portion B.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryum versetzt, und nach dem beim wässerigen Aschenauszug (Seite 31 f.) mitgetheilten Verfahren die Menge der vorhandenen Schwefelsäure bestimmt.

Portion C.

Bestimmung des Mangans.

Nachdem wie in Port. A sämmtliche Erdphosphate niedergeschlagen, und der ammoniakalische Niederschlag in Essigsäure theilweise wieder gelöst worden war, wurde in der essigsauren Lösung die Untersuchung auf Mangan vorgenommen. Mehrere Versuche hatten nämlich ergeben, dass die Organasche nie ein in der essigsauren Flüssigkeit unlössliches Mangansalz enthielt.

Um also das Mangan, welches in der essigsauren Lösung Phosphorsäuresalz enthalten war, zu finden, wurde vorerst der Kalk durch oxalsaures Ammoniak wie in Port. A gezeigt, gefällt und entfernt. Beim Behandeln des Filtrats mit Ammoniak fiel nun neben der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch das Mangan als phoshorsaures Ammoniak-Manganoxydul nieder. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; darauf wurde die gewogene Masse mit kohlensaurem

Natron zusammengeschmolzen, wodurch die Phosphorsäure des Magnesia- und Mangansalzes mit dem Alkali in Wasser lösliche Salzverbindungen einging, während die Magnesia und das Mangan auf Behandlung mit Wasser ungelöst zurückblieben. Dieser Rückstand wurde auf ein Filtrum gebracht, ausgewaschen und mit Salzsäure vollständig wieder gelöst. Nachdem diese salzsaure Lösung etwas verdampft und mit Ammoniak übersättigt war, wurde das Mangan durch Schwefelammonium nach und nach als fleischrother, blass opalisirender Niederschlag von Schwefelmangan erkannt. Dieser Niederschlag wurde nun ebenfalls nach 24 Stunden abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, wiederum in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron digerirt, wobei das Mangan, wenn hinreichende Spuren vorhanden waren, als Oxydulhydrat gefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde nach einigen Stunden auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Manganoxydoxydul gewogen. Da dieses Mangan in dem Ammoniakniederschlag der Phosphate als phosphorsaures Oxydulsalz ähnlich wie das Eisen sich befand, und auch mit der Magnesia zugleich als Tripelphosphat gefällt wurde, so musste zur genauen Bestimmung folgende Berechnung vorgenommen werden:

Durch Multiplikation der gefundenen Menge Manganoxydul-oxyd mit 0,721 erhielt ich die Menge des Mangans; das Manganoxydul erhielt ich, indem ich das Mangan mit 1,219 multiplizirte. Aus dem Manganoxydul berechnete ich sodann die Phosphorsäure nach der Proportion:

Das doppelte Atomgewicht des Manganoxyduls (888,88) verhält sich zum Atomgewicht der Phosphorsäure (891,55), wie sich verhält die gefundene Menge Manganoxydul zur gesuchten Menge Phosphorsäure; oder:

Ich multiplizirte das gefundene Manganoxydul mit 1,003.

Das phosphorsaure Manganoxydul erhielt ich durch die Proportion:

Das doppelte Atomgewicht des Manganoxyduls verhält sich zum Atomgewicht des phosphorsauren Manganoxyduls, wie die gefundene Menge Manganoxydul zur gesuchten Menge phosphorsaur. Manganoxydul; oder:

888,88 : 1780,43 = MnO : x.

x = MnO × 3,006 = phosphorsaures Manganoxydul.

Das so gefundene phosphorsaure Manganoxydul musste, um das richtige Gewicht der in Port. A erhaltenen phosphorsauren Magnesia zu finden, von derselben in Abzug gebracht; die an das Mangan gebundene Phosphorsäure dafür der nach der Magnesiabestimmung noch erhaltenen Phosphorsäure zugezählt werden.

Die oben beschriebene Methode der unmittelbaren Gewichtsbestimmung des Mangans durch Wägung des geglühten Niederschlages von [2 (MnO, CO_2) + aq] = Manganoxyduloxyd konnte wohl in Anwendung bleiben, wenn die Quantität nur irgendwie wägbar schien. Allein wenn sich beim Kochen mit kohlensaurem Alkali nur kaum merkbare, hier und da in der Flüssigkeit zerstreute weissliche Flöckchen zeigten, so konnte von einer Wägung dieser Spuren nicht die Rede sein. Ich schug den unter diesen Umständen zuverlässigsten Weg ein, indem ich aus einer Pipette tropfenweise eine verdünnte Manganlösung, deren Gehalt an Manganoxyduloxyd ich vorher bestimmt hatte, zu einer Auflösung von kohlensaurem Natron setzte, bis durch Digeriren die in dieser Flüssigkeit entstehende Trübung derjenigen gleich war, welche ich in der zu untersuchenden Flüssigkeit bekommen hatte; hierauf zählte ich an der graduirten Pipette die verbrauchten Volumstheile der gleichmässig verdünnten Flüssigkeit nach Cub. Cm. ab, berechnete aus dem bekannten Gehalt der künstlich erhaltenen Totallösung an Mangan den Gehalt des angewandten Volumtheils an diesem Metall; die erhaltene Ziffer konnte ich wenigstens annährend als Gewichtsangabe für das in der Drüsenasche vorhandene Mangan aufstellen.

Einige Versuche zur qualitativen Nachweisung des Mangans bei geringen Aschenmengen, wie z. B. in den Lungen und Nieren eines Neugebornen, in Leber und Milz einer Katze und eines jungen Hundes, bald durch Zusammenglühen der Asche mit Soda auf Platinblech, um grünes, mangansaures Alkali zu erhalten, bald durch Erhitzen der Oxydullösung mit Mennige und Salpetersäure, um purpurrothe Färbung (durch Bildung von Uebermangansäure) zu erzielen, gaben negative Resultate.

Nur zweimal: bei der Leber eines alten Hundes, und der Nieren einer Katze kochte ich die nach Fällung mit Schwefel-

ammonium und Wiederlösen in Salzsäure erhaltene Manganverbindung mit einer verdünnten Auflösung von unterchlorigsaurem Kali und erhielt eine deutlich rothe Färbung der Flüssigkeit, deren untere Schichte eine mehr dunkle Schattirung annahm, was wohl durch Bildung von Superoxydhydrat bedingt war, während in den oberen Schichten blass röthliches übermangansaures Kali sich zeigte.

Aus der Flüssigkeit, welche vom Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirt war, habe ich in einigen Fällen noch die Magnesia durch phosphorsaures Natron bestimmt, um bei der etwas verwickelten Berechnung der aus der Port. A erhaltenen Magnesia eine vergleichende Probebestimmung zu bekommen. Da übrigens diese Versuche stets befriedigende Resultate gaben, so konnte ich sie in der Folge unterlassen.

Portion D.

Bestimmung der Alkalien.

Die Alkalien wurden bestimmt, indem man die Flüssigkeit zur Trockne eindampfte und glühte. Diese geglühte Masse wurde hierauf mit heissem Wasser vollständig ausgelaugt, die geklärte Flüssigkeit vom unlöslichen Rückstand durch Filtration getrennt, mit überschüssigem Barytwasser und etwas Ammoniak versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde im Filtrat der überschüssige Baryt und der Kalk mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Nachdem auch dieser Niederschlag der kohlensauren Erden durch Filtration entfernt und ausgewaschen war, goss ich die zu einem geringen Volumen eingedampfte, noch übrig gebliebene Flüssigkeit nach und nach in ein gewogenes Porzellanschälchen, liess zur Trockne eindampfen, spülte den Rest der Flüssigkeit mehre Male mit einigen Tropfen destillirten Wassers aus der Spritzflasche ebenfalls in das Schälchen nach und liess wieder auf dem Sandbade eintrocknen, so lange bis ich alle Spuren der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit zusammengebracht hatte. Hierauf wurden in das Schälchen einige Tropfen Salzsäure geträufelt, wodurch die im Schälchen befindlichen Alkalien nach gelindem Erhitzen und darauf folgendem stärkeren Glühen in Chlorkalium und Chlornatrium verwandelt wurden. In anderen Fällen

hatte ich statt der Salzsäure Schwefelsäure zugegeben, um die Alkalien in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Die weiteren Proceduren für beide Fälle habe ich bereits bei der Alkalien-Bestimmung im wässerigen Aschenauszug (Seite 34) abgehandelt. Ich erlaube mir daher, auf diese Stelle meiner Abhandlung zu verweisen.

Nachdem ich in den vorausgehenden Blättern den ausführlichen Plan dargelegt, nach welchem ich bei der Untersuchung der Drüsenaschen gearbeitet habe, glaube ich dieser Beschreibung des analytischen Ganges mit steter Berufung auf denselben die Untersuchungsresultate selbst unmittelbar anreihen zu dürfen. Ich beginne daher mit der

Leber eines Irren,

(männliches Individuum, 56 Jahre alt.)

Das Organ wurde nach der Obduktion der Leiche von Hrn. Prof. Virchow als normal bezeichnet.

Totalgewicht des Organs 1495 Grm.

A.

Wasserbestimmung. (S. Seite 20)

Hierzu wurden 2 Portionen verwendet:

I.	8,314 Grm.
II.	2,556 Grm.
Summa der zur Wasserbestimmung verwendeten Substanzen	10,870 Grm.

Die erstere Portion wog im frischen Zustande mit dem

Schälchen	28,025 Grm.
Schälchen	19,711 Grm.
nasse Substanz	8,314 Grm.
nach der ersten Wägung	21,882 Grm.
nach der letzten Wägung	21,870 Grm.
Schälchen	19,711 Grm.
getrocknete Substanz . .	2,159 Grm.

Hieraus ergibt sich:

nasse Substanz	8,314 Grm.
trockne Substanz. . . .	2,159 Grm.
Gewichtsverlust-Wasser .	6,155 Grm.

Die ganze Leber enthielt demnach in frischem Zustande:

Wasser	1106,669 Grm.
trockne Substanz	388,331 Grm.
Gewicht der Substanz . . .	1495,000 Grm.

gibt auf 100 Theile Substanz nach der Proportion:

Das bekannte Gewicht der Substanz (1495 Grm.) verhält sich zum bekannten Gewicht des Wassers (1106,669 Grm.) = 100 : x

x = 74,031 = prozentischen Wassergehalt;

folglich hatte die Leber dieses Geisteskranken:

Wasser	74,031
nicht flüchtige Substanz . . .	25,969
	100,000

B.

Zur Einäscherung (S. Seite 22.)

wurden verwendet 1495 Grm. frische Substanz, indem die zur Wasserbestimmung genommene Quantität 10,870 Grm. schliesslich noch dem verbrennenden Material zugegeben wurde. Bezüglich der Prozedur des Verbrennens erlaube ich mir der Kürze halber auf die oben ausführlich besprochene Methode im Allgemeinen zurück zu verweisen. Einige Beachtung verdienen noch folgende Phänomene.

Das Aufquellen der Substanz war so bedeutend und heftig, dass die Quantität in 1/2 Minute bis zu ihrem achtfachen Volumen ausgedehnt wurde. Die Kohle bildete eine schwammig poröse leichte Masse, welche täuschende Aehnlichkeit mit der Zuckerkohle hatte. Diese morphotische Erscheinung, sowie auch der unverkennbare Geruch nach Syrup, welchen die langsam verkohlende Substanz verbreitete, deutet schon unzweifelhaft auf den beträchtlichen Zuckergehalt der Leber. Unter allen Drüsen entwickelte die Lebersubstanz beim Verbrennen auch die meisten brennbaren Gase; trotzdem war die Kohle oft hartnäckiger zugegen als in der Milz oder anderen Drüsenaschen, unter Anderem wahrscheinlich wegen Bildung von Cyanverbindungen. Die Asche dieser Leber war gräulich weiss, hin und wieder undeutlich grün und blau tingirt. (Deutet auf Eisen und Cyan.) Mit Salzsäure übergossen, entwickelte sie keine Kohlensäure. Die Reaktion vor dem Uebergiessen mit Salzsäure war neutral.

Der aus der Kohle mit Wasser ausgezogene Salzgehalt betrug	10,985 Gr.
Aus der weissgebrannten Asche wurde mit Wasser noch ausgezogen	3,026 Gr.
im Wasser lösliche Stoffe	14,012 Gr.
Die noch übrig bleibende, in Wasser unlösliche Asche wog	2,489 Gr.
unverbrennliche Substanz für das ganze Organ	16,504 Gr.

Hieraus ergibt sich

auf 100 Theile trockne Substanz . . . . 4,247 Asche.

auf 100 Theile frische Substanz:

organische Substanz	24,866
Asche	1,103
Wasser	74,031
	100,000

I.

In Wasser lösliche Salze.

Von den in Wasser unlöslichen geglühten Bestandtheilen (14,012 Grm.) wurde zur Spezialanalyse nur $^1/_{10}$ abgewogen. Durch das Glühen waren sie in Wasser grossentheils unlöslich geworden. Ich dampfte noch einmal ein und beträufelte die Masse mit einigen Tropfen Salpetersäure, kochte, goss Wasser hinzu und digerirte noch $^1/_2$ Stunde. Nach dem Erkalten goss ich die Flüssigkeit durch's Filtrum, wobei sich nach dem Trocknen und Glühen des Filtrums sammt Inhalt herausstellte, dass von den mit Wasser ausgezogenen Salzen unlöslich in Wasser geworden waren . . . . 0,431 Grm.

Es blieben demnach noch lösliche Stoffe . . 0,9702 Grm.

Die in Wasser unlöslichen wurden separirt mit Säuren behandelt und später zum ursprünglich sauren Aschenauszug gerechnet.

A.

Die in Wasser löslichen Salze des geglühten wässerigen Auszuges = $^1/_{10}$ des Totalauszuges:

0,9700 Grm.

Die auf 150 Cub. Cm. verdünnte Lösung wurde in 5 gleiche

'ortionen à 30 Cub. Cm. getheilt und behandelt nach Seite 9 ff. Die Resultate waren folgende:

Portion A.

Mit Salmiak, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia ent- tand ein Niederschlag von

phosphorsaurer Magnesia	0,146 Grm.
gab Phosphorsäure	0,08250878
	× 5
	0,41254390 Grm.
Hieraus berechnete sich	Phosphorsäure
.uf die ganze Lebersubstanz	4,1254 Grm.
.uf 100 Theile feuchte Substanz	0,2759
„ „ „ trockne „	1,0620
„ „ „ Asche	24,997

Portion B.

Mit Chlorbaryum ergab sich ein Niederschlag von:

schwefelsaurem Baryt = ...	0,003 Grm.
gab Schwefelsäure	0,0010308
	× 5
	0,0051540 Grm.
Hieraus berechnete sich	Schwefelsäure
uf die ganze Lebersubstanz	0,0515 Grm.
uf 100 Theile feuchte Substanz	0,0035
„ „ „ trockne „	0,0134
„ „ „ Asche	0,03030

Portion C.

Mit Essigsäure und oxalsaurem Ammoniak erhielt ich einen iederschlag von oxalsaurem (resp. nach dem Glühen kohlen- ıurem) Kalk 0,003

ab Kalk	0,00168
	× 5
	0,00840 Grm.
Hieraus berechnete sich	Kalk
ıf die ganze Substanz	0,0840 Grm.
ıf 100 Theile feuchte Substanz	0,00562
„ „ „ trockne „	0,02163
„ „ „ Asche	0,50904

Portion C 2.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak Spuren von phosphors. Amm. Magnesia; also:

Magnesia . . . . Spuren.

Portion D.

Mit Silberlösung erhielt ich im Niederschlag:

Chlorsilber . . . . 0,034 Grm.
gab Chlor 0,0085082
× 5
0,0425410 Grm.

Hieraus berechnete sich . . . . . . Chlor

auf die ganze Substanz	0,42541 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,02850
„ „ „ trockne „	0,10972
„ „ „ Asche	2,57792

Portion E.

Durch Bestimmung als Chlormetalle erhielt ich:

Chloralkalien . . . . 1,6747 Grm.

Kaliumplatinchlorid 3,665 Grm. hieraus

Chlorkalium . . . . 1,1178 Grm.
Chlornatrium . . . . 0,5569 Grm.

gab:

Kali 0,07065	Natron 0,0295172
× 5	× 5
0,35325 Grm.	0,1475860 Grm.

Hieraus berechnete sich:

für die ganze Substanz . . .	Kali	3,53250 Grm.
	Natron	1,47586
	Alkalien	5,00836 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	Kali	0,23671
	Natron	0,09889
	Alkalien	0,33560
auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	0,9113
	Natron	0,38073
	Alkalien	1,29203
auf 100 Theile Asche	Kali	21,4099
	Natron	8,9434
	Alkalien	30,3533

In dem löslichen Theile des geglühten Wasserauszugs fanden sich demnach:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure . . .	4,1254 Grm.	0,2759	1,0620	24,9999
Schwefelsäure . . .	0,0515 „	0,0035	0,0134	0,3111
Chlor	0,4254 „	0,0285	0,1097	2,5779
Kalk	0,0840 „	0,0056	0,0216	0,5090
Magnesia	Spuren.			
Kali	3,5325 „	0,2367	0,9102	21,4099
Natron	1,4759 „	0,0989	0,3807	8,9434
Summa der in Wasser löslichen anorgan. Stoffe.	9,6947	0,6491	2,4976	58,7512

I. B.

Der nach dem Glühen in Wasser nicht mehr lösliche Antheil des wässerigen Aschenauszuges wurde nach dem (S. 40) angegebenen Verfahren behandelt und ergab:

Kieselsäure . . . . 0,003 Grm.

Hieraus berechnete sich: . . . . Kieselsäure.
auf die ganze Substanz . . . . 0,030 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz 0,0020
„ „ „ trockne „ 0,0077
„ „ „ Asche 0,1818

Aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag erhielt ich keine Metallspuren.

Die saure Lösung wurde darauf zu 200 Cub. Cm. verdünnt, in 4 gleiche Portionen getheilt und gemäss Angabe analysirt. Ich erhielt aus der

Portion 1.

a. 1.

in der essigsauren Lösung des Ammoniakniederschlages: unlöslichen Rückstand =
phosphors. Eisenoxyd . . . . 0,024 Grm.
× 4
0,096 Grm.

Hieraus berechnete sich: Eisenoxyd
auf die ganze Substanz . . . . 0,4108 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0275
„ „ „ trockene d⁰. 1,0587
„ „ „ Asche 2,4894

ferner:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,5492 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0368
„ „ „ trockne „	0,1417
„ „ „ Asche	3,3281

a. 2.

schwefelsauren Kalk.	0,0043 Grm.
gab phosphors. Kalk	0,004
	× 4
	0,016 Grm.

Hieraus berechnete sich	Kalk
auf die ganze Substanz	0,0703 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0047
„ „ „ trockne „	0,0181
„ „ „ Asche	0,4260
ferner:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,0897 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0056
„ „ „ trockne „	0,0216
„ „ „ Asche „	0,5437

b.

In der essigsauren Lösung auf Zusatz

1.

von Oxalsäure:

kohlensauren Kalk	0,003 Grm.
gab Kalk.	0,00168
	× 4
	0,00672 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Kalk
für die ganze Substanz	0,0672 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0045
„ „ „ trockne „	0,0173
„ „ „ Asche	0,4072

Der sub b 1. erhaltene Kalk (0,0672 Grm.) war gebunden an Phosphorsäure, welche sich folgendermassen ergab:

	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,0856 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0049
„ „ „ trockne „	0,0208
„ „ „ Asche	0,4887

2.

von Ammoniak:

pyrophosphors. Magnesia nach Abzug des gleichzeitig erhaltenen pyrophosphors. Manganoxydul . . . . 0,0005 Grm.

gab:

Magn. 0,0001795 + Phosphors. 0,0003205 Grm.
× 4 × 4

0,0007180 Grm. 0,0012820 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Magnesia
für die ganze Substanz	0,007180 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0005
„ „ „ trockne „	0,0019
„ „ „ Asche	0,0030
ferner:	Phosphorsäure
für die ganze Substanz	0,0128 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0087
„ „ „ trockne „	0,0334
„ „ „ Asche	0,0078

b. 3.

Auf Zusatz von Ammoniak + schwefels. Magnesia:

pyrophosphors. Magnesia . . . . 0,0994 Gr.

gab Phosphorsäure 0,06689952
× 4

0,26759808 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	2,6760 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,1793
„ „ „ trockne d⁰.	0,6903
„ „ „ Asche	16,2166

In der vom ersten Ammoniak-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit war enthalten:

1.

kohlensaurer Kalk	0,0006
gab Kalk	0,000336
	× 4
	0,001344 Grm.

Hieraus berechnete sich:

	Kalk
auf die ganze Substanz	0,0134 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0009
„ „ „ trockene d⁰.	0,0035
„ „ „ Asche	0,0812

2.

Magnesia . . . . Spuren.

Portion 2.

schwefelsaurer Baryt	0,006 Grm.
gab Schwefelsäure	0,002 Grm.
	× 4
	0,008 Grm.

Hieraus berechnete sich:

	Schwefelsäure
für die ganze Substanz	0,080 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0054
„ „ „ trockene d⁰.	0,0208
„ „ „ Asche	0,4848

Portion 3.

Chloralkalien	0,013 Grm.
Kaliumplatinchlorid 0,0128 Grm.	
hieraus Chlorkalium	0,0039 Grm.
Chlornatrium	0,0091 Grm.

gab:

Kali 0,0025 Grm.;	Natron 0,0048 Grm.
× 4	× 4
0,0100 Grm.	0,0192 Grm.

Hieraus berechnete sich:

für die ganze Substanz { Kali 0,1000 Grm.; Natron 0,1920 Grm.

Alkalien 0,2920 Grm.

auf 100 Theile feuchte Substanz {Kali 0,0067 / Natron 0,0129}

Alkalien 0,0196

auf 100 Theile trockene Substanz {Kali 0,0258 / Natron 0,0496}

Alkalien 0,0754

auf 100 Theile Asche {Kali 0,6060 / Natron 1,1635}

Alkalien 1,7695

Portion 4.

Manganoxyduloxyd . . . . 0,0003 Grm.

$\times$ 4

0,0012 Grm.

Hieraus berechnete sich: Manganoxyduloxyd

auf die ganze Substanz . . . . 0,0120 Grm.

„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0008

„ „ „ trockene d⁰. 0,0031

„ „ „ Asche 0,0767

In dem in Wasser unlöslichen Antheil des geglühten wässrigen Kohlen- und Aschenauszugs waren also vorhanden:

	auf die ganze Subst.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockene Subs.	auf 100 Thle. Asche
Kieselsäure . . .	0,0300 Grm.	0,0020	0,0077	0,1818
Eisenoxyd . . .	0,4108 „	0,0275	0,1058	2,4894
Kalk	0,1509 „	0,0101	0,0389	0,9144
Magnesia . . .	0,0072 „	0,0005	0,0019	0,0426
Phosphorsäure .	3,3277 „	0,2304	0,8870	20,0962
Schwefelsäure. .	0,0800 „	0,0054	0,0208	0,4848
Manganoxyduloxyd	0,0120 „	0,0008	0,0031	0,0767
Kali	0,1000 „	0,0067	0,0258	0,6060
Natron	0,1920 „	0,0129	0,0496	1,1635
Anorganische Stoffe	4,3106 Grm.	0,2963	1,1386	26,0554

II.

Die in Wasser unlösliche Asche gab nach Seite 40 behandelt:

Kieselsäure

auf die ganze Substanz . . . . 0,015 Grm.

„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0010

„ „ „ trockene d⁰. 0,0038

„ „ „ Asche 0,0909

Aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag erhielt ich:

	Blei
für die ganze Substanz	0,002 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0001
„ „ „ trockene d⁰.	0,0004
„ „ „ Asche	0;0121
	Kupferoxyd
auf die ganze Substanz	0,008 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0006
„ „ „ trockene d⁰.	0,0023
„ „ „ Asche	0,0484

Der saure Auszug enthielt ausserdem in

Portion A = 1/1 des ganzen Auszugs.

1.

Phosphorsaures Eisenoxyd . . . . . . 0,025 Grm.
× 4
0,100 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Eisenoxyd
auf die ganze Substanz	0,0428 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0028
„ „ „ trockene d⁰.	0,0108
„ „ „ Asche	0,2606
ferner:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,0572 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰. . . . . , .	0,0038
„ „ „ trocken d⁰.	0,0146
„ „ „ Asche	0,3454

2.

kohlensauren Kalk . . . . 0,098 Grm.
× 4
0,392 Grm.

gab:	Kalk
auf die ganze Substanz	0,2255 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	,02017
„ „ „ trockene d⁰.	0,0835
„ „ „ Asche	1,3665
Mit diesem Kalk war in Verbindung	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,2706 Grm.

ferner:

Phosphorsaure Magnesia . . . . 0,012 Grm.
gab Magnesia 0,00439 Grm. + Phosphorsäure 0,007608 Grm.

× 4		× 4
0,01756 Grm.		0,030432 Grm.
Hieraus berechnete sich:	Magnesia	u. Phosphorsäure
auf 100 Theile feuchte Substanz .	0,0012	0,0020
„ „ „ trockene d⁰. . . .	0,0046	0,0077
„ „ „ Asche	0,1066	0,1842

ferner

Pyrophosphorsaure Magnesia . . . . . 0,244 Grm.
gab Phosphorsäure 0,1545984
× 4
0,6183936 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Phosphorsäure
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0414
„ „ „ trockene d⁰.	0,1594
„ „ „ Asche	3,7475

Kohlensaurer Kalk . . . . 0,017 Grm.
gab Kalk . . . . 0,00952 Grm.
× 4
0,03808 Grm

Hieraus berechnete sich:	Kalk
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0025
„ „ „ trockene d⁰.	0,0096
„ „ „ Asche	0,2303

Pyrophosphorsaure Magnesia . . . . . 0,005 Grm.
Magnesia . . . . 0,0018320 Grm.
× 4
0,007328 Grm.

Hieraus berechnete sich:	Magnesia
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0005
„ „ „ trockene d⁰.	0,0014
„ „ „ Asche	0,0442

Portion B.

Schwefelsaurer Baryt . . . . 0,014 Grm.

gab Schwefelsäure . . . . 0,0048118 Grm.
× 4
0,0192472 Grm.

Hieraus berechnete sich: Schwefelsäure

auf 100 Theile feuchte Substanz	0,0013
„ „ „ trockene d°.	0,0050
„ „ „ Asche	0,1163

Portion C.

Manganoxydoxydul . . . . 0,001 Grm.
× 4
0,004

Hieraus berechnete sich: Manganoxydoxydul

auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0003
„ „ „ trockene d°.	0,0011
„ „ „ Asche	0,0242

Portion D.

Chloralkalien . . . 0,546 Grm.
Kaliumplatinchlorid . . . 0,676
Chlorkalium . . . 0,2061 Grm.
gab Chlornatrium . . . . 0,3399 Grm.

Kali 0,13019 × 4 = 0,52076 Grm.

Natron 0,1802 × 4 = 0,7208 Grm.

oder:

Alkalien . . . . 1,24156 Grm.

Hieraus berechnete sich:

auf 100 Theile feuchte Subst.	Kali	0,0349
	Natron . . .	0,0483
	Alkalien . . .	0,0832
auf 100 Theile trockne Subst.	Kali	0,1344
	Natron . . .	0,1859
	Alkalien . . .	0,3203
auf 100 Theile Asche	Kali	3,1554
	Natron . . .	4,3680
	Alkalien . . .	7,4234

Folgende Tabelle gebe eine Zusammenstellung der in Wasser unlöslichen Salze der Leberasche:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile feuchte Subst.	auf 100 Theile trockene Subs.	auf 100 Theile Asche
Phosphorsäure . . .	0,7060	0,0472	0,1817	4,2771
Schwefelsäure . . .	0,0192	0,0013	0,0050	0,1163
Kali	0,5207	0,0349	0,1344	3,1554
Natron	0,7208	0,0483	0,1859	4,3680
Eisenoxyd	0,0428	0,0028	0,0108	0,2606
Manganoxydul . . .	0,0040	0,0003	0,0011	0,0242
Kalk	0,2635	0,0242	0,0931	1,5968
Magnesia	0,0248	0,0017	0,0060	0,1508
Kieselsäure	0,0150	0,0010	0,0038	0,0909
Kupferoxyd	0,0080	0,0006	0,0023	0,0484
Blei . . . . . . : .	0,0020	0,0001	0,0004	0,0121
	2,3268	0,1624	0,6245	14,1006

Um nun eine summarische Uebersicht sämmtlicher in der Leberasche gefundenen anorganischen Stoffe zu geben, füge ich folgende Tabelle der anorganischen Säuren und Basen der Lebersubstanz bei.

	auf die ganze Subst.	auf 100 Theile feuchte Subst.	auf 100 Theile trockene Subs.	auf 100 Thle. Asche
Chlor	0,4254	,0285	0,1097	2,5779
Phosphorsäure . . .	8,2591	,5535	2,1307	49,3732
Schwefelsäure . . .	0,1507	0,0102	0,0392	0,9122
Kali	4,0533	0,2783	1,0704	25,1713
Natron	2,3887	0,1601	0,6172	14,4749
Eisenoxyd	0,4536	0,0303	0,1166	2,7500
Manganoxydul . . .	0,0160	0,0011	0,0042	0,1009
Kalk	0,4984	0,0399	0,1536	3,0202
Magnesia	0,0321	0,0023	0,0080	0,1935
Kieselsäure	0,0450	0,0030	0,0115	0,2727
Kupferoxyd	0,0080	0,0006	0,0023	0,0484
Blei	0,0020	0,0001	0,0004	0,0121
Anorganische Stoffe	16,3323	1,1079	4,2638	98,9073

Milz

von demselben geisteskranken Individuum, wurde ebenfalls bei der Sektion als normal bezeichnet.

Totalgewicht des Organs 198 Grm.

A.

Wasserbestimmung.

Hierzu wurden 2 Portionen verwendet:

I. 4,868 Grm.
II. 3,542
Summa 8,410 Grm.

Die II. Portion wog in frischem Zustande mit dem Schälchen

16,159 Grm.
— Schälchen 12,617
3,542

Nach der ersten Wägung 13,435 Grm.
— Schälchen 12,617
0,818 Grm.

Nach der letzten Wägung 13,422 Grm.
— Schälchen 12,617
getrocknete Substanz 0,805 Grm.

Hieraus ergibt sich:

nasse Substanz . . 3,542 Grm.
trockne „ . . — 0,805
Gewichtsverlust = Wasser 2,737

Die ganze Milz enthielt demnach im frischen Zustande:

Wasser . . . . 153,070 Grm.
trockne Substanz . 44,930
Substanz 198,000 Grm.

gibt auf 100 Theile Substanz nach der Proportion:

Das bekannte Gewicht der Substanz (198 Grm.) verhält sich zum bekannten Gewicht des Wassers (153,070 Gr.) = 100 : x.

x = 77,308.

Folglich hatte die Milz dieses Geisteskranken:

Wasser	75,031
nicht flüchtige Substanz	25,969
	100,000

Zur Einäscherung

wurde verwendet 198 Grm. frische Substanz.

Bei der Verbrennung zeigte sich bei Weitem nicht die Volumsvermehrung und Porösität der Kohle wie bei der Leber; auch waren keine spezifischen Gerüche wahrzunehmen, welche auf die Natur der verbrennenden Substanz charakteristische Schlüsse erlaubt hätten. Die Kohle gestaltete sich nach kurzem mässigen Glühen zu einem äusserst feinen spinngewebartigen Maschengefüge, welches beim heftigeren Glühen fast ganz reine Asche zurückliess. Die aus der Kohle und der rückbleibenden Asche erhaltenen wässerigen Salzauszüge rea-

girten ganz schwach alkalisch, waren röthlich gefärbt, im Uebrigen, gegen das Licht gehalten, ganz durchsichtig. Die Färbung rührte, wie ich mich später überzeugt habe, von der nicht unbedeutenden Quantität Eisensalz her, welches mit in den wässerigen Auszug gelangt war. Auf die möglichen und wahrscheinlichen Modifikationen, unter denen das Eisen mit Wasser ausziehbar wurde, werde ich weiter unten bei der Besprechung der einzelnen gefundenen Metalle mich näher einlassen. So löslich diese Eisensalze beim ersten Ausziehen mit Wasser gewesen sein mussten, so schwer löslich wurden sie nach dem Glühen des wässrigen Auszuges, so dass ich sie nur nach stundenlangem Behandeln mit conzentrirtem Königswasser wieder löslich machen konnte.

Die durch Wasser ausziehbaren Salze wogen nach schwachem Glühen: 0,836 Grm.; der Eisengehalt dieses Rückstandes gab sich schon durch die bräunliche Farbe kund.

Von diesen 0,836 Grm. wässerigen Auszug waren in kochendem Wasser lösliche

Stoffe	0,799 Grm.
im Wasser unlösliche Stoffe	0,037 Grm.

Letztere wurden dem endlichen, ebenfalls stellenweise auffallend roth gefärbten Aschenrückstande beigefügt und mit demselben behandelt.

Der Aschenrückstand betrug nämlich:

	0,6225 Grm.
+ Aus dem Wasserauszug	0,0370 Grm.
	0,6595 Grm.

Wir haben also nach den Löslichkeitsverhältnissen zusammengestellt, in der Milz des Geisteskranken an anorganischen Bestandtheilen:

in Wasser lösliche Stoffe.	0,799 Grm.
in Wasser unlösliche Stoffe	0,6595 Grm.
Summa der anorganischen Stoffe	1,4585 Grm.

Hieraus ergibt sich:

auf 100 Theile trockne Substanz . . .	2,8363 Asche.
„ „ „ frische Substanz:	

organische Substanz	24,5025
Asche	0,7365
Wasser	74,0310
	100,0000

Die in Wasser unlöslich gebliebenen anorganische Verbindungen des wässerigen Auszuges behandelte ich successive mit conzentrirter; dann mit verdünnter Salzsäure; unlöslich blieben dabei vorwiegend die Eisensalze; darauf schmolz ich dieselben mit einigen Tropfen Salpetersäure zusammen, worauf sie sich dann endlich nach einigem Digeriren mit Königswasser lös'ten. Wie schon bemerkt, wurden diese Rückstände zu dem ursprünglichen Aschenrückstand zur gemeinsamen Behandlung gefügt.

Weil die aus der Milzsubstanz erhaltenen Aschenmengen von absolut geringer Quantität waren, und daher bequemer in Totalität untersucht werden konnten, als die abgehandelte Leberasche, so zog ich es vor, bei der Analyse derselben die Asche ungetheilt, sowohl mit Wasser, als mit Säuren auszuziehen und zu untersuchen.

Milz

des Geisteskranken.

In Wasser lösliche Salze des geglühten wässerigen Auszuges = 0,7975 Grm. 100 Cub. Cm. der Lösung wurden in 4 Portionen à 25 Cub. Cm. getheilt und behandelt nach Seite 54.

Portion A.

Niederschlag bestand aus:

pyrophosphors. Magnesia	0,065 Grm.
gab Phosphorsäure	0,041652
	$\times$ 4
	0,1666080

Hieraus berechnete sich:	Phosphorsäure
auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0841
„ „ „ trockne Subst.	0,3238
„ „ „ Asche	11,4226

Portion B.

Niederschlag bestand aus:

schwefelsaur. Baryt . . . . 0,015 Grm.
gab Schwefelsäure 0,00514845

× 4

0,02059380

Hieraus berechnete sich: Schwefelsäure

auf 100 Theile feuchte Substanz 0,0104

„ „ „ trockne d⁰. 0,0400

„ „ „ Asche 1,4124

Portion C.

Niederschlag bestand aus:

Chlorsilber . . . . 0,008 Grm.
gab Chlor 0,00197784

× 4

0,00791136

Hieraus berechnete sich: Chlor

auf 100 Theile feuchte Substanz 0,0040

„ „ „ trockne d⁰. 0,0154

„ „ „ Asche 0,5485

Portion D.

Niederschlag bestand aus:

Chloralkalien. . . . . 0,279 Grm.

Kaliumplatinchlorid 0,131

Chlorkalium . . . . . , ... 0,039955

Chlornatrium . . . . 0,23945 Grm.

oder:

Kali 0,2528 Grm.; Natron 0,1277 Grm.

× 4 × 4

0,10112 0,5008

Hieraus berechnete sich:

auf 100 Theile feuchte Substanz { Kali . . . . 0,0510; Natron . . . 0,2529; Alkalien . . . 0,3039

auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	0,1964
	Natron . . .	0,9740
	Alkalien . . .	1,1704
auf 100 Theile Asche	Kali	6,9217
	Natron . . .	34,3363
	Alkalien . . .	41,2580

Aus C

erhielt ich nach Entfernung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelsäure noch Spuren von:

schwefelsaurem Kalk.

In dem wässerigen Auszuge der Milz wurde also gefunden:

	auf die ganze Substanz	auf 100 feuchte Substanz.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure . . .	0,1666080	0,0841	0,3238	11,4226
Schwefelsäure . . .	0,0205938	0,0104	0,0400	1,4124
Chlor	0,00791136	0,0040	0,0154	0,5485
Kali	0,10112000	0,0510	0,1964	6,9217
Natron	0,50080000	0,2529	0,9740	34,3363
Kalk	Spuren			
Magnesia	dito			
anorg. Stoffe . .	0,79703316	0,4024	1,5486	54,6415

II.

In Wasser unlösliche anorganische Stoffe.

Aschenrückstand	0,6225 Grm.
unlöslicher Antheil des Wasserauszuges . .	0,0370 Grm.
	0,6595 Grm.

Die Behandlung dieser Salze geschah nach (Seite 40) und ich erhielt:

	Kieselsäure
auf die ganze Substanz.	0,0025 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0013
„ „ „ trockne d⁰.	0,0050
„ „ „ Asche.	0,1714

Aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag erhielt ich:

keine Spur von Blei.

	Kupferoxyd
auf die ganze Substanz	0,0001 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0005
„ „ „ trockne d⁰.	0,0002
„ „ „ Asche	0,0068

Die von den bisher genannten Stoffen befreite Flüssigkeit enthielt noch folgende Bestandtheile in

Portion A.

1.

phosphors. Eisen	0,062 Grm.
	× 4
	0,248 Grm.
Hieraus berechnete sich:	Eisenoxyd
auf die ganze Substanz	0,1061 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0536 Grm.
„ „ „ trockne d⁰.	0,2063 Grm.
„ „ „ Asche	7,2745 Grm.
ferner:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,1419 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0716
„ „ „ trockne d⁰.	0,2757
„ „ „ Asche	9,7291
schwefelsaurer Kalk	0,012 Grm.
	× 4
	0,048 Grm.
Hieraus berechnete sich:	Kalk
auf die ganze Substanz	0,019776 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,00998
„ „ „ trockne d⁰.	0,03841
„ „ „ Asche.	1,3575
Dieser Kalk war gebunden an:	Phosphorsäure
auf die ganze Substanz	0,0185328 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.	0,0093
„ „ „ trockne d⁰.	0,0358
„ „ „ Asche	1,2684
kohlensaurer Kalk	0,030 Grm.
gab Kalk	0,0168
	× 4
	0,0672 Grm.

Hieraus berechnete sich: Kalk
auf die ganze Substanz . . . . . . , . . . 0,0672 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0339
„ „ „ trockne d⁰. 0,1305
„ „ „ Asche 4,6074
pyrophosphorsaure Magnesia . . . . 0,003 Grm.
gab Magnesia 0,001098 Grm. + Phosphors. 0,001902 Grm.
× 4 × 4
0,004392 0,007608

Hieraus berechnete sich: Magnesia
auf die ganze Substanz 0,00439
„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0022
„ „ „ trockne d⁰. 0,0085
„ „ „ Asche. 0,2017

ferner: Phosphorsäure
auf die ganze Substanz . . . . 0,0076 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0038
„ „ „ trockne d⁰. 0,0146
„ „ „ Asche 0,5211
pyrophosphors. Magnesia . . . . 0,024 Grm.
gab Phosphorsäure 0,015216
× 4
0,060864 Grm.

Hieraus berechnete sich: Phosphorsäure
auf die ganze Subst.. . . . . 0,06086 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰.. 0,0307
„ „ „ trockne d⁰. 0,1180
„ „ „ Asche. 4,1686
kohlensaurer Kalk 0,010
gab Kalk. 5,0056
× 4
0,0224 Grm.

Hieraus berechnete sich: Kalk
auf die ganze Substanz . . . . 0,0224 Grm.
„ 100 Theile feuchte d⁰. 0,0113
„ „ „ trockne d⁰. 0,0435
„ „ „ Asche 1,5358
phosphors. Magnesia . . . . 0,002 Grm.

b Magnesia 0,0007
× 4
0,0028 Grm.

Hieraus berechnete sich: Magnesia
f die ganze Substanz . . . . 0,0028 Grm.
100 Theile feuchte d⁰. 0,0014
" " trockne d⁰. 0,0054
" " Asche 0,1920

Portion B.

ıwefelsaurer Baryt . . . . 0,012 Grm.
) Schwefelsäure : 0,004129
× 4
0,016516 Grm.

Hieraus berechnete sich: Schwefelsäure
' die ganze Substanz . . . . 0,0165 Grm.
100 Theile feuchte d⁰. 0,0083
" " trockne d⁰. 0,0319
" " Asche 1,1313

Portion C.

nganoxyduloxyd . . . . 0,0003 Grm.
× 4
0,0012 Grm.

Hieraus berechnete sich: Manganoxyduloxyd
die ganze Substanz . . . . 0,0012 Grm.
100 Theile feuchte d⁰. 0,0006
" " trockne d⁰. 0,0024
" " Asche 0,0823

Portion D.

Chloralkalien . . . . 0,0820 Grm.
g Kaliumplatinchlorid 0,051
Chlorkalium 0,0155
Chlornatrium 0,0665

gab Kali 0,009796 Grm.; Natron 0,0261345 Grm.
× 4 × 4
0,039184 0,145380

ʼumme der Alkalien 0,184564
Hieraus berechnete sich:

die ganze Substanz . . . { Kali . . . . 0,0392 ; Natron . . . 0,1453 ; Alkalien . . 0,1845 }

auf 100 Theile frische Substanz	Kali	0,0197
	Natron . . .	0,0734
	Alkalien . .	0,0931
auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	0,0758
	Natron . . .	0,2826
	Alkalien . .	0,3584
auf 100 Theile Asche	Kali	2,2675
	Natron . . .	9,9622
	Alkalien . .	12,2297

Die in der Milz vorhandenen, in Wasser unlöslichen feuerfeste Stoffe waren also:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,2288	0,1154	0,4441	15,6872
Schwefelsäure .	0,0165	0,0083	0,0319	1,1313
Eisenoxyd . . .	0,1061	0,0536	0,2063	7,2745
Kalk	0,1094	0,0551	0,2124	7,5007
Magnesia	0,0072	0,0036	0,0139	0,3937
Kali	0,0392	0,0197	0,0758	2,2675
Natron	0,1453	0,0734	0,2826	9,9622
Kieselsäure . .	0,0025	0,0013	0,0050	0,1714
Kupferoxyd . .	0,0001	0,0005	0,0002	0,0068
Manganoxyd-oxydul . . .	0,0012	0,0006	0,0024	0,0823
	0,6563	0,3315	1,2746	44,4776

Summe der anorgan. Stoffe der Milzasche:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,3954	0,1995	0,7679	27,1089
Schwefelsäure .	0,0371	0,0187	0,0719	2,5437
Chlor	0,0079	0,0040	0,0154	0,5485
Kali	0,1403	0,0707	0,2722	9,1892
Natron	0,6461	0,3263	1,2566	43,2985
Kalk	0,1094	0,0551	0,2124	7,5007
Magnesia . . .	0,0072	0,0036	0,0139	0,3937
Eisenoxyd . . .	0,1061	0,0536	0,2063	7,2745
Kieselsäure . .	0,0025	0,0013	0,0050	0,1714
Kupferoxyd . .	0,0001	0,0005	0,0002	0,0068
Manganoxyd-oxydul . . .	0,0012	0,0006	0,0024	0,0823
	1,4533	0,7339	2,8232	99,1191

Weibliches geisteskrankes Individuum.

Leider war die Leber dieses Individuums so bedeutend fettig entartet, dass ich sie als für die Rubrik der normalen Organe durchaus unbrauchbar, unberücksichtigt lassen musste.

Ich beschränkte mich daher auf die Untersuchung der Milz, welche, wenn auch etwas geschrumpft und weniger blutreich als gewöhnlich bei jugendlichen Personen, doch als ganz normal sowohl nach äusserer Formation als auch auf dem Durchschnitt erschien. Auch hatte die Frau nie an Intermittens oder sonstigen mit Funktions- oder Vegetationsstörungen der Milz verknüpfte Krankheiten gelitten.

Die Milz.

Totalgewicht 115 Grm.

Die zur Wasserbestimmung gebrauchten Portionen wurden der verkohlenden Masse während der Einäscherung beigefügt.

Wasserbestimmung.

Die zur Wasserbestimmung verwendete Substanz wog im frischen Zustand mit dem Schälchen . . 19,710 Grm.

— „ . .	16,828
	2,882 Grm.
nach der ersten Wägung wog sie noch .	17,948 Grm.
nach der letzten Wägung	17,477 Grm.
— Schälchen	16,828
trockne Substanz	0,649 Grm.

Hieraus ergab sich:

frische Substanz.	2,882 Grm.
— feste Stoffe.	0,649 Grm.
Verlust = Wasser =	2,333 Grm.

auf 100 Theile frische Substanz:

Wasser.	77,480
feste Stoffe	22,520
	100,000

auf das ganze Organ:

Wasser.	89,102 Grm.
feste Stoffe	25,898 Grm.
Substanz	115,000 Grm.

Zur Einäscherung

wurde verwendet das ganze Organ = 115 Grm. frische Substanz. Das Organ bot dieselben Erscheinungen und Metamorphosen beim Verbrennen dar wie die oben beschriebene Milz des männlichen Irren. Auch die Verfahrungsweise war ganz dieselbe.

Durch Wasser zog ich aus der Kohle

0,9987 Grm., weniger roth als bei der vorigen Milz, aber doch eisenhaltig.

0,1075 Grm. Asche blieb unlöslisch.

1,1062 Grm. anorgan. Stoffe.

Die Auflösungsversuche mit dem im Wasser gelösten Theil der Salze, nachdem dieselben eingetrocknet und geglüht waren, änderten diese Zahlenverhältnisse folgender Massen.

in Wasser löslichen Salze	0,6992 Grm.
„ „ unlöslichen Salze	0,4070 Grm
	1,1062 Grm.

auf 100 Theile frische Subst.:

organ. Subst.	21,5698
anorgan. „	0,9502
Wasser	77,4800
	100,0000

I.

In Wasser lösliche Salze . . . . . 0,6992 Grm.

Portion A.

Niederschlag mit Magnesiasalz gab:

Pyrophosphors. Magnesia	0,0480 Grm.
Phosphorsäure	0,03072 „
	× 5
auf die ganze Substanz	0,1536 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,1321
„ „ „ trockne d⁰.	0,5997
„ „ „ Asche	13,8240

Portion B.

Niederschlag mit Chlorbaryum

schwefelsaurer Baryt	0,0030 Grm.
Schwefelsäure	0,0010297
	× 5
auf die ganze Substanz	0,0051485
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0044 Schwefels.
" " " trockne d⁰.	0,1997
" " " Asche	0,4590

Portion C.

Niederschlag mit Salzsäure

Chlorsilber	0,0120 Grm.
Chlor	0,0029 Grm.
auf die ganze Substanz	0,0149 Grm.
auf 100 Theile frische Subst.	0,0125 Chlor.
" " " trockne d⁰.	0,0567
" " " Asche	1,3050

Portion D.

Chloralkalien . . . . 0,1880 Grm.

Kaliumplatinchlorid 0,172 Grm.

Chlorkalium	0,05246 Grm
Chlornatrium	0,13554 Grm.

gab:

Kali		Natron
0,0331		0,0718 Grm.
× 5	:	× 5
0,1655		0,3590 Grm.

Alkalien . . . . 0,5246 Grm.

auf die ganze Substanz . . .	Kali	0,1655
	Natron . . .	0,3590
	Alkalien . . .	0,5245
auf 100 Theile frische Substanz	Kali	0,1423
	Natron . . .	0,3087
	Alkalien . . .	0,4510
auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	0,6460
	Natron . . .	1,4015
	Alkalien . . .	2,0475
auf 100 Theile Asche	Kali	14,8950
	Natron . . .	32,3100
	Alkalien . . .	47,2050

Portion E.

Quantitativ nicht wohl bestimmbare Spuren von . . Kalk. Die ursprünglich mit Wasser ausgezogenen alkal. Erden und Eisensalze waren nach dem Glühen unlöslich geworden Wir werden ihnen daher beim sauren Auszug der Milzasche in Gemeinschaft mit den in Wasser schon Anfangs unlöslichen Salzen wieder begegnen.

In dem in Wasser löslichen Theil der Asche haben wir demnach:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,1536	0,1321	0,5997	13,8240
Schwefelsäure .	0,00515	0,0044	0,1997	0,4590
Chlor	0,0145	0,0125	0,0567	1,3050
Kali	0,1655	0,1423	0,6460	14,8950
Natron	0,3590	0,3087	1,4015	32,3100
	0,69775	0,6000	2,9036	62,7930

II.

In Wasser unlöslicher Theil der Milzasche.

Die Quantität derselben war:

ursprüngl. unlösl. Asche 0,1075
vom geglühten Wasserauszug 0,2995
Summa . . 0,4070 Grm.

Die successive Behandlung der Asche mit Salz- und Salpetersäure bis zur völligen Auflösung der unlöslichen Verbindungen war ganz dieselbe wie ich sie oben im allgemeinen Theile beschrieben und mit der Milzasche des männlichen Geisteskranken durchgeführt habe.

Zuerst wurde nämlich sämmtliche Kieselsäure aus ihren löslichen Verbindungen herausgefällt und auf die bekannte Weise nachgewiesen.

Ich erhielt dabei:

Kieselsäure . . . . 0,008 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . 0,0669
„ „ „ trockne „ . 0,0310
„ „ „ Asche 0,7200

Wegen der geringen Quantität der Auszüge habe ich auch

r die Totalanalyse der Asche der partialen vorgezogen, bei ich auch den Vortheil hatte, die lästigen Reduktionshnungen auf die ganze Masse zu ersparen.

Vor Allem wurde also jetzt der sauren Lösung Schwefelsserstoffgas zugeleitet, bis sich ein vollständiger Niederschlag gegrenzt hatte.

Derselbe war Anfangs gelb von ausgefälltem Schwefel. Nach Stunden jedoch hatte er sich deutlich braun gefärbt. Die- Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit schwevasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen und in Salpesäure gelöst. Aus dieser Lösung fällte ich, nachdem sie gedampft und mit destillirtem Wasser hinreichend verdünnt , mittels Schwefelsäure deutliche Spuren von Blei. Die ge des Schwefelmetalls war jedoch so gering, dass selbst h 24stündigem Stehen die opalisirende Trübung sich in Flüssigkeit noch nicht abgrenzte. Ich begnügte mich damit einer annähernden Bestimmung des Blei's nach folder vergleichenden Methode: 10 Kub. Cm. essigs. Bleioxydng theilte ich in zwei gleiche Portionen. Aus der einen ion bestimmte ich den Bleigehalt durch Eindampfen und ien als regulinisches Metall; er betrug 0,0015 Grm.

Von der andern Portion nahm ich 1 Kub. Cm. = $^1/_5$, hes ich in der Pipette mit 50 Kub. Cm. destillirtem Wasverdünnte. Von dieser Verdünnung liess ich nach und so lange in ein mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüll- Becherglas fliessen, bis die Opalisirung der entstehenden tion derjenigen gleich kam, welche das aus der Milzasche nnene Blei gezeigt hatte. Zu diesem Grade bedurfte ich Kub. Cm. Bleilösung, in 50 Kub. Cm. waren aber meiner chnung nach enthalten 0,0003 Grm. Blei, folglich enthielt Milzasche der Geisteskranken:

. . . .	0,0003 Grm.
00 Theile frische Substanz	0,00026
„ „ trockne „	0,0012
„ „ Asche	0,0279

der Milzasche war also c. $^1/_4$ pro Mille Blei vorhanden.

ie salpetersaure Lösung, in welcher das schwefelsaure n opalisirendem Aggregatzustand suspendirt war, wurde

jetzt zur Entfernung des Blei's filtrirt und das sorgsam au gewaschene Filtrat mit überschüssiger reiner Kalilauge ei Zeit lang digerirt, darauf noch mehr Kalilauge zugesetzt, b endlich eine deutliche blaugrüne Färbung entstand. Die Ku ferreaktion war evident, nur wäre eine direkte Gewichtsb stimmung nicht wohl möglich gewesen. Ich verfuhr dessha analog dem Verfahren bei der Bleibestimmung, indem ich a einer Lösung essigsauren Kupferoxyds dieselbe Reaktionsinte sität erzeugte; und erhielt demnach für die Gesammtasche d Milz (= 1,1062 Grm.) 0,0005 Grm. Kupfer

oder:

auf 100 Theile frische Substanz	0,00043
„ „ „ trockne „	0,0021
„ „ „ Asche	0,0451

Nach der Filtration und sorgfältigem Waschen des Filtrun mit kalihaltigem Wasser zeigte das Filtrat nach dem Eindam fen und Wiederauflösen etwas angesäuert, mit Ferrocyankaliu nicht die geringste Reaktion mehr auf Kupfer. Auch ga Rhodankalium keine Eisenreaktion. Ich konnte daher zur Vo nahme der vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gehen.

Während Blei und Kupfer wegen ihrer voraussichtlich ge ringen Quantitäten aus der Totalmenge des sauren Aschen auszuges gesucht wurden, theilte ich auf ähnliche Weise wi bei der Detailanalyse der in Wasser löslichen Salze das Fi trat zur Untersuchung der noch übrigen in Säuren löslich anorganischen Verbindungen in gleiche Volumsabtheilunge und bestimmte in jeder Portion gesondert die einzelne Stoffe.

Portion A.

1.

Im Ammoniak-Niederschlag:

Phosphorsaures Eisen	0,045 Grm.
	× 4
	0,180 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz	0,1548
„ „ „ trockne d⁰.	0,6966
„ „ „ Asche	16,2000

kohlensaurer Kalk	0,024	Grm.
Kalk	0,01344	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,05376	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0461	
„ „ „ trockne d°.	0,2047	
„ „ „ Asche	4,8824	
pyrophosphors. Magnesia	0,005	Grm.
macht		
Magnesia	0,001795	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,007180	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0061	
„ „ „ trockne d°.	0,0271	
„ „ „ Asche	0,6329	
ferner:		
Phosphorsäure	0,003205	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,012820	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0102	
„ „ „ trockne d°.	0,0453	
„ „ „ Asche	1,1573	
pyrophosphors. Magnesia.	0,0170	Grm.
Phosphorsäure	0,01082	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,04328	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0376	
„ „ „ trockne d°.	0,1669	
„ „ „ Asche	3,9150	

In der vom Ammoniakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fand sich:

kohlensaurer Kalk	0,0120	Grm.
Kalk	0,00672	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,02688	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0234	
„ „ „ trockne d°.	0,1039	
„ „ „ Asche	2,4412	

pyrophosphors. Magnesia	0,0030 Grm.
Magnesia	0,00105 Grm.
	× 4
auf die ganze Substanz	0,00420 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0037
„ „ „ trockne d⁰.	0,0164
„ „ „ Asche	0,3797

Portion B.

schwefelsaurer Baryt	0,008 Grm.
Schwefelsäure	0,002686
	× 4
auf die ganze Substanz	0,010744 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz . . .	0,0092
„ „ „ trockne d⁰.	0,0041
„ „ „ Asche	0,9630

Portion C.

Manganoxyduloxyd	0,0001 Grm.
	× 4
auf die ganze Subst..	0,0004 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz. . . .	0,0003
„ „ „ trockne d⁰.	0,0015
„ „ „ Asche	0,0360

Portion D.

Chloralkalien	0,02578 Grm.
Kaliumplatinchlorid	0,03627 Grm.
Chlorkalium	0,01107 Grm.
Chlornatrium	0,01471 Grm.

Kali 0,007 Grm. × 4 = 0,028 Grm. ; Natron 0,0078 Grm. × 4 = 0,0312 Grm.

auf 100 Theile frische Substanz	
Kali	0,0241
Natron . . .	0,0268
Alkalien . . .	0,0509

auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	0,1070
	Natron . . .	0,1189
	Alkalien . . .	0,2259
auf 100 Theile Asche	Kali	2,5200
	Natron . . .	2,8080
	Alkalien . . .	5,3280

Die in Wasser unlöslichen anorganischen Salze dieses Organs summiren sich demnach:

	auf das ganze Organ.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,0561	0,0482	0,2178	5,0490
Schwefelsäure .	0,01074	0,0092	0,0041	0,9630
Kieselsäure . .	0,0080	0,0069	0,0310	0,7200
Phosphorsaur. Eisenoxyd . .	0,1800	0,1548	0,6966	16,2000
Kalk	0,08064	0,0693	0,3122	7,2540
Magnesia	0,0113	0,0097	0,0436	1,0170
Kali	0,0280	0,0241	0,1070	2,5200
Natron	0,0312	0,0268	0,1189	2,8080
Manganoxydul-oxyd	0,0004	0,0003	0,0015	0,0360
Kupferoxyd . .	0,0005	0,0004	0,0018	0,0450
Blei	0,0003	0,00026	0,0012	0,0270
anorg. Stoffe .	0,4072	0,34996	1,5357	36,6390

Summarische Zusammenstellung der in der Milzasche gefundenen anorganischen Stoffe.

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst	auf 100 Theile Asche.
Chlor	0,0145	0,0125	0,0567	1,3050
Phosphorsäure	0,2097	0,1803	0,8113	18,8730
Schwefelsäure .	0,0159	0,0137	0,0616	1,4310
Kieselsäure . .	0,0080	0,0069	0,0310	0,7200
Phosphs. Eisen.	0,1800	0,1548	0,6966	16,2000
Kalk	0,0807	0,0694	0,3123	7,2630
Magnesia . . .	0,0113	0,0097	0,0436	1,0170
Kali	0,1935	0,1664	0,7488	17,4150
Natron	0,3902	0,3356	1,5102	35,1180
Manganoxydul-oxyd	0,0004	0,0003	0,0013	0,0360
Kupferoxyd . .	0,0005	0,0004	0,0018	0,0450
Blei	0,0003	0,00026	0,0012	0,0270
Summa	1,1050	0,95016	4,2764	99,4500

58jähriger Mann.

(Marasmus senilis.)

Leber *470 Grm.*

Wasserbestimmung.

Frische Substanz	3,279 Grm.
nach dem letzten Wägen	1,227 Grm.
Verlust = Wasser	2,052 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	
Wasser	62.593
feste Stoffe	37,407
	100,000
auf das ganze Organ	
Wasser	294,187 Grm.
feste Substanz	175,813 Grm.
	470,000 Grm.

Der Aschengehalt

betrug.	5,080 Grm.
auf 100 Theile trockne Substanz . . .	2,7737
auf 100 Theile frische Substanz:	
„ „ „ organ. Materie	36,3402
„ „ „ Asche	1,0668
„ „ „ Wasser	62,593
	100,000 Grm.
auf das ganze Organ	
Asche	5,080 Grm.
Wasser	294,187 Grm.
organ. Materie	171,733 Grm.
	470,000 Grm.

Von der Asche (5,080 Grm.) waren aus der Kohle mit Wasser ausziehbar . . . . 3,610 Grm.

Nachdem das Gewicht dieser in Wasser löslichen Salze dadurch bestimmt worden war, dass man den wässerigen Auszug der Asche verdampfte und so lange gelinde erhitzte, bis nach mehrmals wiederholtem Wägen kein Gewichtsverlust mehr Statt fand, lös'te man denselben in etwas Salpetersäure, wobei sich nach 24stündigem ruhigem Stehen Spuren von Kie-

selsäure abschieden. In der filtrirten Flüssigkeit wurde durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen:

Chlorsilber	0,437 Grm.
Chlor	0,108 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,0227 Chlor.
„ „ „ trockne d⁰.	0,0590 Chlor.
„ „ „ Asche	2,1254 Chlor.

Nachdem das Silber aus dem Filtrat durch Salzsäure entfernt war, wurde die Flüssigkeit abermals eingedampft, mit wenig Salzsäure eine Stunde lang stehen gelassen und darauf mit Wasser verdünnt. Auch jetzt schieden sich noch Spuren von Kieselsäure ab, welche durch Filtration entfernt wurden.

In dem Filtrat zeigte sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine merckliche Trübung. Nach 24 Stunden hatten sich die Erdphosphate abgesetzt und ich bestimmte dieselbe nach der Filtration, dem Trocknen und Glühen

Erdphosphate	0,051 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,0057 Phosphate.
„ „ „ trockne d⁰.	0,0148 Phosphate.
„ „ „ Asche	1,0037 Phosphate.

Aus der von den Phosphaten abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich, nachdem ich zuvor etwas eingedampft und mit Salzsäure übersättigt hatte, durch Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure heraus.

Der geglühte Niederschlag wog als

Schwefelsaurer Baryt	0,052 Grm.
Schwefelsäure	0,018 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,0038 Schwefels.
„ „ „ trockne d⁰.	0,0104 Schwefels.
„ „ „ Asche	0,3542 Schwefels.

Der überschüssige Baryt wurde aus diesem salzsauren Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und durch Filtration als schwefelsaurer Baryt entfernt; der Flüssigkeit sodann etwas Salmiak, überschüssiges Ammoniak und schwefelsaure Magnesia zugesetzt, wodurch basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen wurde.

Pyrophosphors. Magnes.	0,4450 Grm.
Phosphorsäure	0,282 Grm.

auf 100 Theile frische Substanz . . . . 0,0592 Phosphors.
„ „ „ trockne d⁰.. . . . . . . 0,1539 Phosphors.
„ „ „ Asche . . . . 5,5497 Phosphors.

Das Filtrat wurde hierauf eingedampft, geglüht und mit Wasser wieder gelös't. Auf Zusatz von Barytwasser senkte sich die Magnesia als Hydrat zu Boden, sobald man die Flüssigkeit eine Zeit lang gekocht hatte. Der nach Entfernung der Magnesia durch heisse Filtration, noch in der Flüssigkeit zurückbleibende Baryt wurde mittels Schwefelsäure entfernt, und die vom schwefelsauren Baryt mehrmals abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, wodurch schliesslich nur noch Kali und Natron als schwefelsaure Alkalien zurückblieben. Sie wogen 6,270 Grm.
Kaliumplatinchloryd . . . . 10,927 Grm.

Woraus sich berechnete

Kali	2,109	Grm.
schwefelsaures Kali	3,9055	Grm.
shcwefelsaur. Natron	2,3645	Grm.
schwefels. Alkalien	6,270	Grm.

Hieraus ergibt sich:

auf die ganze Substanz . . .	Kali	2,1090
	Natron . . .	1,0310
	Alkalien . .	3,1400
auf 100 Theile frische Substanz	Kali	0,4428
	Natron . . .	0,2165
	Alkalien . .	0,6593
auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	1,1513
	Natron . . .	0,5630
	Alkalien . .	1,7143
auf 100 Theile Asche	Kali	41,5148
	Natron . . .	20,290
	Alkalien . .	61,8048

Tabelle der in Wasser löslichen anorgan. Stoffe.

	auf das ganze Organ.	auf 100 frische Substanz.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure . . .	0,2820	0,0592	0,1539	5,5497
Schwefelsäure . . .	0,0180	0,0038	0,0104	0,3542
Chlor	0,1080	0,0227	0,0590	2,1254
Kieselsäur.	Spuren			
PO5 alk. Erden . .	0,0510	0,0057	0,0148	1,0037
Kali	2,1090	0,4428	1,1513	41,5148
Natron	1,0310	0,2165	0,5630	20,2900
	3,5990	0,7507	1,9514	70,8378

Der in Wasser unlösliche Antheil der Milzasche gab
Kieselsäure . . . . 0,006 Grm.

Mit Schwefelwasserstoffgas erhielt ich keine Schwefelmetalle.

In der salzsauren Lösung erhielt ich ferner:

a. auf Zusatz von Ammoniak:

Erdphosphate-phosphorsaurer Kalk +
Phosphors. Magnesia + Phosphors.
Eisen . . . . 1,159 Grm.

b. in der vom Ammoniakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit:

kohlensaurer Kalk. . . . . 0,3605 Grm.
Kalk . . . . 0,1950 Grm.

a.

	Erdphosphate
auf 100 Theile frische Substanz	0,2434
„ „ „ trockne d⁰.	0,6328
„ „ „ Asche	22,8280

b.

	Kalk
auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0409
„ „ „ trockne d⁰.	0,1066
„ „ „ Asche	3,8375

c.

Spuren von . . . . Magnesia

d.

Nach Entfernung der zugesetzten Reagentien dampfte ich die noch übrige Flüssigkeit ein, erhitzte den Rückstand in einem tarirten Porzelanschälchen, glühte und wog

Alkalien . . . . 0,1110 Grm.

auf 100 Theile frische Substanz	0,0233
„ „ „ trockne d⁰.	0,0606
„ „ „ Asche	2,1845

Wir haben also in dem in Wasser unlöslichen Aschenantheil:

	auf das ganze Organ.	auf 100 Theile feuchte Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Kieselsäure . .	0,0060	0,0013	0,0032	0,1180
phosphs. Erden	1,1590	0,2434	0,6328	22,8280
Kalk + MgO .	0,1960	0,0412	0,1071	3,8572
Alkalien	0,1110	0,0233	0,0606	2,1845
	1,4720	0,3092	0,8037	28,9877

Tabelle sämmtlicher anorgan. Bestandtheile der Leber:

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Chlor	0,1080	0,0227	0,0590	2,1254
Phosphors . . .	0,2820	0,0592	0,1539	5,5497
Schwefels. . . .	0,0180	0,0038	0,0104	0,3542
Kieselsäure . .	0,0060	0,0013	0,0032	0,1180
Kali . . . . . . / Natron	3,2510	0,6826	1,7749	63,9893
Eisen + Phos. Erden	1,2100	0,2491	0,6476	23,8317
Kalk + Mag. .	0,1960	0,0412	0,1071	3,8572
	5,0710	1,0599	2,7565	99,8255

Milz

von demselben geisteskranken Individuum.

Totalgewicht 175 Grm.

Wasserbestimmung.

Frische Substanz . . . . 3,285 Grm.
nach dem letzten Wägen . . . . 1,006 Grm.
Gewichtsverlust = Wasser . . . . 2,279 Grm.

Hieraus ergibt sich für 100 Theile Substanz

Wasser 69,387
feste Stoffe 30,613
100,000

auf das ganze Organ

Wasser . . . . 121,432 Grm.
feste Stoffe . . . . 053,568 Grm.
175,000 Grm.

Anorgan. Stoffe.

Der Gehalt an Asche betrug . . . . 0,864 Grm.
auf 100 Theile trockne Subst. . . . . . 1,6160 Asche.
auf 100 Theile frische Substanz:

organ. Materie	30,1188
Asche	0,4942
Wasser	69,3870
	100,0000

Von den 0,864 Grm. Asche waren aus der Kohle mit Wasser ausziehbar, d. h.
in Wasser . . . . 0,609 Grm.

Die Reaktion derselben war schwach alkalisch. Der eingedampfte gewogene Auszug wurde in kochendem Wasser wieder gelöst, auf dem Wasserbade eine Stunde kochend erhalten und hierauf mit salpetersaurer Silberlösung versetzt. Nach kurzem Digeriren brachte ich den Niederschlag, bestehend aus Chlorsilber und phosphorsaurem Silberoxyd, auf ein Filter, welches rein ausgewaschen wurde. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worauf er sich grossentheils lös'te. Nur das Chlorsilber blieb in der salpetersauren Flüssigkeit ungelös't. Dasselbe wurde auf einem Filtrum gesammelt und nach dem Trocknen und Glühen wie gewöhnlich sein Gewicht bestimmt.

Es betrug:

Chlorsilber	0,0525 Grm.
Chlor	0,0130 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,0074
„ „ „ trockne d⁰.	0,0242
„ „ „ Asche	1,4950

Das Filtrat enthielt noch das phosphorsaure Silberoxyd in Lösung. Auf Zusatz von Chlorkalium fiel durch doppelte Wahlverwandtschaft das Chlorsilber zu Boden. Dasselbe wog nach dem Trocknen und Glühen . . . . 0,180 Grm.

Hieraus berechnete sich:
Silberoxyd . . . . 0,146 Grm.

Da dieses Silberoxyd sämmtliche in der wässerigen Lösung vorhandene Phosphorsäure gebunden hatte, so lässt sich aus

der Menge desselben die Menge der Phosphorsäure leicht berechnen nach der Proportion:

Das dreifache Atomgewicht des Silberoxyds (4347,03) verhält sich zum Atomgewicht der Phosphorsäure (891,55) = gefundenes Gewicht des Silberoxyds zum gesuchten Gewicht der Phosphorsäure; oder

$$82,99 : 17,01 = 0,146 : x.$$

$$x = 0,176 = \text{Phosphorsäure.}$$

Wir haben also:

	Phosphorsäure
für die ganze Substanz	0,030 Grm.
auf 100 Theile frische	0,0172
„ „ „ trockne	0,0561
„ „ „ Asche	3,4500

In der vom ersten Silberniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Silbers mittels Salzsäure die Schwefelsäure in getrennten Hälften, in der einen durch Barytwasser, in der anderen durch Chlorbaryum gefällt. Nach dem Glühen und Wägen der Niederschläge ergab sich zwischen den Gewichtsmengen derselben eine Differenz von c. 0,0001. Ich vermuthete desshalb, mit dem durch Chlorsilber gefällten schwefels. Baryt sei gleichzeitig ein kleiner Rückstand von Chlorsilber niedergefallen, wesshalb ich denn auch bei der Berechnung des schwefelsauren Baryts nur die mit Barytwasser gefällte Hälfte als massgebend betrachtete. Dieselbe betrug nach sorgfältiger Wägung

0,00025 Grm.
× 2

schwefels. Baryt . . . . 0,00050 Grm.

Hieraus ergibt sich:

Schwefelsäure . . . . deutl. Spuren.

In den von den schwefelsauren Barytniederschlägen abfiltrirten und wieder zusammengefügten Flüssigkeiten wurde der überschüssige Baryt durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt. Dabei sank jedoch auch zugleich mit dem Baryt der Kalk und zwar als kohlensaurer Kalk zu Boden. Der ganze Niederschlag wurde nun sorgfältig auf dem Filtrum gesammelt, mit kohlensaures ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und in wenig Salzsäure gelös't. Aus dieser salz-

sauren Lösung wurde der Baryt durch sehr verdünnte Schwe-
elsäure gefällt und abfiltrirt; in dem Filtrat hierauf nach Abstumpfung der freien Säure mittels Ammoniak der Kalk durch Oxalsäure gefällt, durch Filtration als kleesaurer Kalk solirt und nach dem Glühen als kohlensaurer Kalk gewogen.

Es ergab sich hiebei:

kohlensaurer Kalk . . . . 0,0071 Grm.

Hieraus berechnete sich:

Kalk . . . . 0,0040 Grm.
auf 100 Theile frische Subst. 0,0023
„ „ „ trockne d⁰. 0,0075
„ „ „ Asche 0,4600

Die noch rückständige Lösung enthielt ausser den Alkalien noch geringe Mengen von Magnesia. Sie wurde eingedampft und schwach geglüht, hierauf mit Wasser gelöst, und der Lösung Barytwasser in Ueberschuss zugesetzt. Nach einigem Erhitzen schied sich Magnesiahydrat in unbestimmbarer Menge ab. Wir hatten demnach

Magnesia . . . . Spuren.

Aus der von der Magnesia befreiten Flüssigkeit wurde der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammoniak und Aetzammonium entfernt, worauf nach dem Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit die zurückbleibenden Alkalien noch einmal, und zwar nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure abgedampft, geglüht und gewogen wurden als

Chloralkalien . . . . 0,979 Grm.
Kaliumplatinchlorid 1,321
Chlorkalium . . . . 0,403 Grm.
Chlornatrium 0,576

Hieraus ergab sich weiter durch Berechnung:

Kali 0,255 Grm.; Natron 0,305 Grm.

also:

auf die ganze Substanz . . .	Kali . . .	0,255	Grm.
	Natron . .	0,305	Grm.
	Alkalien .	0,555	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	Kali . . .	0,1459	
	Natron . .	0,1745	
	Alkalien .	0,3204	

auf 100 Theile trockne Subst. .	Kali . . .	0,4765
	Natron . .	0,5699
	Alkalien .	1,0464
auf 100 Theile Asche	Kali . . .	29,325
	Natron . .	35,075
	Alkalien .	64,400

In Wasser lösliche anorgan. Stoffe.

	auf die ganze Substanz.	auf 100 Theile frische Subst	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,0300	0,0172	0,0561	3,4500
Schwefelsäure .	Spuren			
Chlor.	0,0130	0,0074	0,0242	1,4950
Kali	0,2550	0,1459	0,4765	29,3250
Natron	0,3050	0,1745	0,5699	35,0750
Kalk	0,0040	0,0023	0,0075	0,4600
Magnesia . . .	Spuren			
Summa	0,6070	0,3473	1,1342	69,8050

Die in Wasser unlöslichen anorganischen Bestandtheile der Milzsubstanz resp. die nach gänzlicher Verbrennung der Kohle zurückbleibende Asche wog 0,255 Grm., war von allen organischen Beimengungen frei, deutlich roth gefärbt, und gab, mit Salzsäure übergossen, keine Reaktion auf Koklensäure.

Nach dem schon mehrfach erwähnten Verfahren erhielt ich

Kieselsäure	0,0090 Grm.
auf 100 Theile feuchte Substanz . . .	0,0051
„ „ „ trockne d⁰.	0,0167
„ „ „ Asche	1,0350

Im Schwefelwasserstoffniederschlag war

Blei . . . . kaum merkbare Spuren.

Die von Blei befreite saure Flüssigkeit gab mit Blutlaugensalz unverkennbare braune Trübung; Reaktion auf . . Kupfer.

Zur Quantitativbestimmung der übrigen anorganischen Stoffe gebrauchte ich die vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Lösung.

Der Niederschlag mit Ammoniak gab:

phosphors. Eisen + phosphs. Erden . .	0,240 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,1373
„ „ „ trockne d⁰.	0,4484
„ „ „ Asche.	27,6000

Das ammoniakalische Filtrat enthielt

kohlensaurer Kalk	0,0082	Grm.
Kalk	0,0046	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz. . . .	0,0026	Kalk.
„ „ „ trockne d⁰.	0,0085	Kalk.
„ „ „ Asche	0,5290	Kalk.
Alkalien	0,0005	Grm.
auf 100 Theile frische Substanz. . . .	0,0003	
„ „ „ trockne d⁰.	0,0008	
„ „ „ Asche	0,0115	
Schwefelsäure		Spuren.

Die ganze Milzsubstanz enthielt in übersichtlicher Zusammenstellung:

	In der ganzen Substanz.	100 Theile frische Subst.	100 Theile trockne Subst.	100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,0300	0,0172	0,0561	3,4500
Schwefelsäure .	Spuren.			
Chlor.	0,0130	0,0074	0,0242	1,4950
Kieselsäure . .	0,0090	0,0051	0 0167	1,0350
Kali . . . . . } Natron . . . . }	0,5555	0,3207	1,0472	64,5150
Kalk	0,0086	0,0049	0,0160	0,9890
Magnesia . . .	Spuren.			
Phosphs. Erden + Eisen . .	0,2400	0,1373	0,4484	27,6000
Kupfer	Spuren.			
Blei.	schwache do.			
	0,8561	0,4926	1,6086	99,0840

Neugeborner

aus der Poliklinik (einige Stunden alt.)

Leber.

Totalgewicht 150 Grm.

Die physikalische Beschaffenheit des Organs war der Inspektion nach zu urtheilen, normal, nur war die Consistenz etwas weicher und weniger elastisch als man es sonst zu finden pflegt.

Wasserbestimmung.

Verwendete frische Substanz . . . . . 6,250 Grm.
wog als getrocknete Subst. . . . . 1,084 Grm.
Gewichtsverlust = Wasser . . . . . . 5,166 Grm.

Hieraus berechnete sich:

für das ganze Organ	Wasser . .	123,756
	feste Stoffe .	26,244
		150,000

auf 100 Theile frische Substanz:

Wasser	82,504
feste Stoffe	17,496
	100,000

Zur Einäscherung

wurde verwendet die ganze Leber = 150 Grm.

Sie gab an Asche : . . . . 1,3630 Grm.

Hievon waren in Wasser auch nach dem Glühen des ersten Wasserauszuges löslich . . . . 0,8510 Grm.
unlöslich . . . . 0,5120 Grm.

Hieraus ergibt sich:

auf 100 Theile trockne Substanz . . . 5,1881 Asche.

nasse d^{0}.:

organ. Stoffe	16,5874
Asche	0,9086
Wasser	82,5040
	100,000

A.

In Wasser lösliche Salze.

I.

25 C. Cm. gaben

Chlorsilber . . . . 0,046 Grm.

= 0,0115 Grm. Chlor. × 5 = 0,0575 Grm.

macht auf 100 Theile feuchte Substanz . . . 0,0380
„ „ „ trockne d^{0}. 0,2169
„ „ „ Asche 4,2147

II.

schwefels. Baryt	0,0060
Schwefelsäure	0,00204
	× 5
auf die gauze Substanz	0,01020
auf 100 Theile frische Substanz	0,0067
„ „ „ trockne d°.	0,0383
„ „ „ Asche	0,7477

III.

pyrophosphors. Magnesia	0,0955
Phosphorsäure	0,06045
	× 5
auf die ganze Substanz	0,30225
auf 100 Theile frische Substanz	0,1993
„ „ „ trockne d°.	1,1380
„ „ „ Asche	22,1513

IV.

Chlorkalien	0,20041
Kaliumplatin-Chlorid	0,51020
Chlorkalium	0,15561
Chlornatrium	0,04480

gab:

Kali 0,07251 ;	Natron 0,02374
× 5	× 5
0,36255 Grm.	0,11870

auf 100 Theile frische Substanz	Kali	0,2392
	Natron . . .	0,0783
	Alkalien . .	0,3175
auf 100 Theile trockne Substanz	Kali	1,3658
	Natron . . .	0,4470
	Alkalien . .	1,8128
auf 100 Theile Asche	Kali	26,5713
	Natron . . .	8,7007
	Alkalien . .	35,2720

V.

Kalk und Magnesia waren nicht zugegen.

B.

In Wasser unlösliche anorgan. Stoffe.

Kieselsäure	0,0024 Grm.
auf 100 Theile frische Substanz	0,0016
„ „ „ trockne d°..	0,0091
„ „ „ Asche	0,1759

Nachdem ich den Schwefelwasserstoffniederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zur schwachsauren Reaktion abgedampft hatte, senkte ich ein fein geripptes reines Eisenstäbchen in die Flüssigkeit, um allenfallsige Spuren von Kupfer darauf niederzuschlagen. Nach mehrstündiger vergeblicher Einwirkung des Eisenstäbchens versetzte ich zur Reaktion auf Blei die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, ohne jedoch nur eine Spur jenes Metalles zu entdecken. Nach dem theilweisen Verdampfen der klaren salpetersauren Flüssigkeit verdünnte ich dieselbe mit viel Wasser und übersättigte mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Doch zeigte sich kein Schein einer blauen Färbung. Kupfer und Blei waren also trotz der sorgfältigsten Behandlung nicht zu finden.

Aus der vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich in

Portion I. a.

Phosphorsaur. Eisen	0,0186
	× 4
	0,0744
auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0490
„ „ „ trockne d°.	0,2798
„ „ „ Asche	5,4535

Portion b. II.

kohlensauren Kalk	0,00080
gab Kalk	0,00045
	× 4
	0,00180
auf 100 Theile frische Subst.	0,0012
„ „ „ trockne d°.	0,0068
„ „ „ Asche	0,1319

pyrophosphors. Magnesia	0,00025
gab Magnesia . . , ...	0,00009
	× 4
	0,00036
auf 100 Theile frische Substanz	0,0002
" " " trockne	0,0011
" " " Asche	0,0293

ferner:

Phosphorsäure	0,0016 Grm.
	× 4
	0,0064 Grm.
auf 100 Theile frische Subst.	0,0042
" " " trockne d⁰.	0,0240
" " " Asche	0,4691
Pyrophosphors. Magnesia	0,1055 Grm.
gab Phosphorsäure	0,0694 Grm.
	× 4
	0,2776 Grm.
auf 100 Theile frische Subst.	0,1832
" " " trockne d⁰.	1,0451
" " " Asche	20,1281

In der vom ersten Ammoniakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit war noch:

kohlensaurer Kalk	0,0012 Grm.
gab Kalk	0,00067 "
	× 4
	0,00268 Grm.
auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0017
" " " trockne d⁰.	0,0097
" " " Asche	0,1979
pyrophosphors. Magnesia	0,0004 Grm.
gab Magnesia	0,000146 Grm.
	× 4
	0,00058 Grm.
auf 100 Theile feuchte Subst.	0,0003
" " " trockne d⁰.	0,0022
" " " Asche.	0,0424

Portion II.

Schwefelsaur. Baryt . . . . 0,0016 Grm.
gab Schwefelsäure 0,00055
× 4
0,0022 Grm.

auf 100 Theile frische Subst.. 0,0014
„ „ „ trockne d⁰. 0,0080
„ „ „ Asche 0,1613

Portion II.

Chloralkalien . . . . 0,0605 Grm.
Kaliumplatinchlorid . . . . 0,1460 „
Chlorkalium . . . . 0,0440 „
Chlornatrium 0,0165

Kali 0,0278 × 4 = 0,1112 Grm.

Natron 0,00874 × 4 = 0,03496 Grm.

Alkalien

auf 100 Theile frische Substanz	Kali . . .	0,0734
	Natron . .	0,0231
	Alkalien .	0,0965
auf 100 Theile trockne Subst. .	Kali. . .	0,4191
	Natron . .	0,1319
	Alkalien .	0,5510
auf 100 Theile Asche	Kali . . .	8,1509
	Natron . .	2,5655
	Alkalien .	10,7164

Tabellarisch zusammengestellt, ist also in der Leber dieses Neugebornen enthalten:

	auf das ganze Organ.	auf 100 Theile frische Subst.	auf 100 Theile trockne Subst.	auf 100 Theile Asche.
Phosphorsäure	0,5862	0,3867	2,2071	42,7485
Schwefelsäure .	0,0124	0,0081	0,0463	0,9090
Kieselsäure . .	0,0024	0,0016	0,0091	0,1759
Chlor.	0,0575	0,0380	0,2169	4,2147
Kali	0,4737	0,3126	1,7849	34,7222
Natron.	0,1536	0,1014	0,5789	11,2662
Kalk	0,0044	0,0029	0,0165	0,3298
Magnesia . . .	0,0009	0,0005	0,0033	0,0717
Phosph. Eisen	0,0744	0,0490	0,2798	5,4535
	1,3655	0,9008	5,1428	99,8915

Von zwei Krähen

urden **die Lebern** verwendet zur zoochemischen Analyse.

Das Gesammtgewicht derselben war 110,45 Grm.

Sie bestanden aus

Wasser	75,200
anorgan. + organ. Materie . . .	24,800
	100,000

Zur Einäscherung

urde die Substanz in zwei Gewichtshälften getheilt: A und B.

Die eine Hälfte A wurde nach der Anleitung Strecker's mit arythydrat befeuchtet, nachdem sie zuvor bei langsamer Hitze chwach verkohlt war; hierauf wurde die wieder getrocknete ohle in der Muffel bei nicht zu heftiger Temperatur verbrannt ad mit Wasser mehre Male ausgekocht und filtrirt. Im Filtrat urde nun mittels salpetersaurer Silberlösung sämmtliches hlor gefällt und nach der üblichen Methode bestimmt, als:

hlorsilber	0,2340	Grm.
hlor	0,0580	„
	× 2	
ıf die ganze Substanz	0,1160	Grm.
ıf 100 Theile frische Substanz. . . .	0,1044	
„ „ trockne „	0,4176	
„ „ Asche	16,2632	

Die andere Hälfte B wurde auf *gewöhnliche* Weise verrannt und die Asche in 2 Portionen getheilt à 0,1790 Grm.

Die gesammte Aschenmenge der beiden Krähenlebern beıug demnach 0,7160 Grm.; wir hatten demnach:

ıf die ganze Substanz = 110,440 Grm.

organ. Materie	27,0040
Asche	0,7160
Wasser	82,7200
	110,4400

ıf 100 Theile frische Substanz:

organ. Materie	24,1556
Asche	0,6444
Wasser	75,2000
	100,0000

auf 100 Theile trockne Substanz:

organ. Materie	97,1360
Asche	2,8640
	100,0000

Aus der einen Portion erhielt ich im wässerigen Auszug

Chlorsilber	0,1169	Grm.
Chlor	0,0290	„
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,1160	Grm.

Aus der Zusammenstellung der analytischen Resultate, die wir aus der auf dem gewöhnlichen Verbrennungswege erhaltenen Aschenhälfte B erzielt haben, mit denen, welche aus der nach Strecker's Modifikation bereiteten Aschenhälfte A erbeutet wurden, lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die Befürchtung Strecker's betreffs des Chlorverlustes bei der gewöhnlichen einfachen Verbrennungsprozedur, wenn auch gerechtfertigt, gleichwohl durch Zusatz von Barythydrat zum Verbrennungsmaterial nicht immer gänzlich gehoben ist.

Die andere Portion Asche wurde ohne Rücksicht auf Löslichkeits- oder Unlöslichkeitsverhältnisse direkt mit kochender Salzsäure behandelt, darauf, weil sich nicht Alles lösen wollte, mit conzentrirtem Königswasser so lange digerirt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wurde. Nach dem Abdampfen und Verdünnen dieser Lösung wurde der ausgeschiedene Niederschlag nach dem Filtriren bestimmt, als:

Kieselsäure	0,007	Grm.
	× 4	
auf die ganze Substanz	0,0280	
auf 100 Theile frische Substanz	0,0252	
„ „ „ trockne „ . . .	0,1008	
„ „ „ Asche	3,9256	

Die noch übrige salzsaure Lösung wurde nach nochmaliger Verdünnung in vier gleiche Volumtheile getheilt und folgende Stoffe ausgefällt:

I.

im Ammoniakniederschlag:

Phorphors. Erden + phosphs. Eisen	0,0116	
	× 16	
auf die ganze Substanz	0,1850	Grm.

ıf 100 Theile frische Substanz	0,1665
„ „ trockne „	0,6660
„ „ Asche	25,9370

der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit

Kalk + Magnesia	0,0002	
	× 16	
ıf die ganze Substanz	0,0032	Grm.
ıf 100 Theile frische Substanz	0,0028	
„ „ trockne „	0,0112	
„ „ Asche	0,4386	

II.

kalien	0,0220	Grm.
	× 16	
f die ganze Substanz	0,352	Grm.
f 100 Theile frische Substanz	0,3168	
„ „ trockne „	1,2672	
„ „ Asche	49,2504	

III.

hwefelsaurer Baryt	0,0052	Grm.
hwefelsäure	0,0018	
	× 16	
f die ganze Substanz	0,0288	Grm.
f 100 Theile frische Substanz	0,0259	
„ „ trockne „	0,1036	
„ „ Asche	4,0378	

IV.

ırde nachträchlich auf Blei und Kupfer geprüft, wovon aber ine Spur vorhanden war. Der eingedampfte Rückstand ırde zur Prüfung auf Mangan mit Soda und etwas Salpeter sammen auf dem Platinblech geschmolzen; doch zeigte sich ɔbei keine Reaktion auf Mangan.

Anmerkungen zu den Tabellen.

Anmerk. zu IV.

Milz. Die Reaktion auf Kupfer stellte ich in dem in Wasser unlöslichen Aschenantheil nach der von Gorup'schen Methode an, indem ich nach Bestimmung der Kieselsäure in der bis zur schwach sauren Reaktion eingedampften salpetersauren Flüssigkeit eine kleine Döbereiner'sche, aus einem Zink- und einem Platindrahte konstruirte galvanische Kette, derart einsenkte, dass die freien Enden der beiden Drähte in einiger Entfernung von einander in der Flüssigkeit lagen, während die beiden andern Enden ausserhalb der Flüssigkeit mit einander vereinigt waren; doch konnte ich selbst mit der Loupe auf dem Platin keinen Kupferbeschlag entdecken.

Anmerk. zu VI.

Kaninchen. Die untersuchten Organe dieses Thieres verdienen wegen ihres überraschend niedrigen prozentischen Wassergehaltes spezielle Berücksichtigung. Ich erhielt die Objekte zur Untersuchung vom Anatomiediener als normal, wahrscheinlich hatte das Thier jedoch schon geraume Zeit zu physiologisch experimentellen Zwecken gedient. Doch konnte ich durch spätere Rückfrage nichts Sicheres mehr darüber vernehmen, weil ich die langsame Austrocknung die Osterferien hindurch fortgesetzt hatte, und somit eine zu bedeutende Zwischenzeit seit der physiologischen Verwendung des lebenden Thieres verstrichen war. Bei den Spezialanalysen der Asche dieser Organe konnte wegen der geringen Menge des gebotenen Materials nur auf einzelne wenige Bestandtheile derselben Rücksicht genommen werden.

Die Leberasche war roth tingirt, was auf Eisenreichthum deutet. Ebenso bekundet das zimmtartige Colorit der Milzasche den grossen Eisenreichthum dieses Organs; der Ammoniakniederschlag der sauren Lösung war sogar viel intensiver gelb gefärbt als der in der Leberaschenlösung.

Im Allgemeinen ersehen wir aus den so eben aufgeführten Daten, dass die untersuchten Organe des Kaninchens adäquat ihrem spärlichen Wassergehalt auch durchschnittlich verhältnissmässig wenig feuerbeständige Salze enthalten.

TABELLE

über die vorangehenden Analysen, sowie über die Wasser- und Aschenbestimmung der Drüsen einiger Menschen- und Thierindividuen, von denen der Kürze wegen hier nur die Resultate aufgezählt werden.

	I. Männl. Geisteskranker.		II. Weibl. Geisteskranke.	III. 58jähriger Mann, (Marasmus senilis.)		IV. Syphilitischer Neugeborner, einige Stunden alt.		V. Krähen. Gesammtgewicht zweier Lebern 110,45 Grm.	VI. Kaninchen.		
	Leber.	Milz.	Milz.	Leber.	Milz.	Leber.	Milz. Totalgewicht 89,550 Grm.	Leber.	Leber.	Milz.	Nieren.
organ. Stoffe	24,8660	24,5025	21,5698	36,3402	30,1188	16,5874	19,3251	24,1556	43,1353	31,609	40,4038
anorgan. Stoffe	1,1030	0,7365	0,9502	1,0668	0,4942	0,9086	0,6679	0,6444	0,8127	0,516	0,5852
Wasser	74,0310	74,0310	77,4800	62,5930	69,3870	82,5042	80,0070	75,2000	56,0520	67,875	59,0110
In den Aschen war enthalten:											
Chlor	2,5779	0,5485	1,3050	2,1254	1,4950	4,2147	33,0259	16,2632			
Phosphorsäure	49,3732	27,1098	18,8730	5,5497	3,4500	42,7485	9,5315				
Schwefelsäure	0,9121	2,5437	1,4310	0,3542	Spuren.	0,9090	0,5016	4,0378			Schwefels. 0,0658
Kieselsäure	0,2727	0,0704	0,7200	0,1180	1,0350	0,1759	0,9502	3,9256			
Kali	25,1713	9,1892	17,4150	} 63,9893	} 64,5150	34,7222	} 43,8718				
Natron	14,4749	43,2980	35,1180			11,2662					
Kalk	3,0202	7,5007	7,2630			0,3298	3,3477	} 0,4386	0,8091		
Magnesia	0,1935	0,3937	1,0170			0,0717	0,2007		0,2589	3,1653	1,8161
Eisenoxyd	2,7500	7,2745	16,2000	} 27,6889	} 28,5890						
Phosph. (Erden + Eisen)						5,4535	9,3643	25,9370	26,0838		
Manganoxyd	0,1009	0,0813	0,0360								
Kupferoxyd	0,0484	0,0068	0,4050					Alkalien.		0,1020	0,1579
Blei	0,0121		0,0270					49,2504		Spuren.	0,0658
	98,9073	99,1191	99,4500	99,8255	99,0840	99,8915	99,8937	99,8526			

	VII. Kleines Kind, 14 Tage alt, (am Darmkathar gestorben).							VIII. Alte Frau, (Caries des Sprunggelenks)					
	Leber. 86,500 Grm.	Milz. 10,805 Grm.	Niere.	Lunge.	Thymus.	Thyreoidea.	Pancreas	Leber.	Milz.	Niere.	Pancreas.	Thyreoidea.	Inguinaldrüse.
organ. Substanz	24,7890	21,4080	21,4770	19,8190	19,2740	22,3460	23,7300	18,6510	18,3315	17,9160	24,5770	17,6640	28,4520
anorgan. Subst.	1,0710	1,5090	0,7000	0,5760	0,0200	0,4480	0,3700	0,7180	0,0825	0,9900	0,9500	0,0920	0,1160
Wasser	74,140	77,6830	77,8230	79,605	80,7060	77,2060	75,9000	80,6310	80,8660	81,0940	74,5330	82,2440	71,4320

	X. Junger Hund.				XI. Junger Hund	XII. Karpfen.		
	Leber.	Milz.	Niere.	Pancreas	Nebennieren.	Leber.	Milz.	Niere.
organische Substanz	19,829	14,942	18,616	22,422	19,8820	20,370	15,604	17,010
anorganische Subst.	0,896	0,597	0,434	0,368	0,0900	1,342	1,581	1,353
Wasser	79,275	84,461	80,950	77,210	80,0280	78,288	15,604	81,637

	IX. Alter Hund, (mit Strychnin vergiftet)						XIII. Stör.	
	Leber.	Milz.	Niere.	Pancreas.	Thyreoidea.	Speicheldrüse.	Leber.	Milz.
organische Substanz	35,985	24,268	23,218	49,880	30,281	20,456	16,968	16,017
anorganische Subtsanz	0,739	1,586	1,278	1,077	1,058	0,514	1,216	1,018
Wasser	63,276	74,146	75,504	49,043	68,661	79,030	81,816	82,965

Unter den einzelnen mineralischen Bestandtheilen zeichnet
h durch Quantität verhältnissmässig die Talkerde aus, be-
nders in den Nieren; überhaupt haben die Nieren dieses
tersuchten Thieres auch die meisten schwerlöslichen Aschen-
standtheile, unter denen wiederum das Verhältniss der koh-
nsauren resp. organischsauren Erden zu den Erdphosphaten
Gunsten der ersteren hervortritt, was bei den Pflanzenfres-
rn ziemlich konstant vorkommen soll.

Auch die Schwefelsäure, in den beiden übrigen Organen
t gar nicht vertreten, findet sich in den Nieren merkwür-
ger Weise in quantitativ bestimmbarer Menge.

Zur Sonderanalyse des Ammoniakniederschlags und der
kalien sowie zur Prüfung auf Chlor und Schwermetalle
chte theils die Zeit, theils das gebotene Aschenmaterial
ht aus.

Anmerk. zu VIII.

Werfen wir einen vergleichenden Rückblick auf die so eben
sprochenen analytischen Befunde der Drüsenaschen der alten
u, so werden wir auf einige frappante Zahlenverhältnisse
merksam. So finden wir z. B. durchgängig schon einen im
rhältniss zum Alter des Individuums, und zu den Schlüssen,
zu eine oberflächliche Autopsie der Leiche hätte verleiten
nnen, bedeutenden prozentischen Wassergehalt. Dies mag
hl darin seinen Grund gehabt haben, dass, während die pe-
herischen Theile des Körpers anämisch und collabirt schie-
n, die inneren Organe, zumal die Drüsen, hydropisch durch-
nkt waren, ohne dass übrigens die normale Struktur der-
ben geändert gewesen wäre.

Leber.

Im Vergleich mit anderen Leberaschen bot sie schon dem
sseren Ansehen nach (durch den Mangel der charakteristi-
en rostrothen Färbung) keinen bedeutenden Eisengehalt dar.
ser Umstand kann mit zu der Vermuthung berechtigen,
grosse Wassergehalt der Leber sei nicht durch einen be-
tenden Blutreichthum, sondern eher durch hydropische
zesse bedingt gewesen.

Milz.

Hier konnte der Wassergehalt schon eher a priori von
kt hydrämischer Blutkrase und lokaler Blutstauung abge-

leitet werden, weil nach der angestellten Krankheitsdiagnose eine Stockung des Blutes in der Pfortader mit gleichzeitigem starken chronischen Milztumor schon im Leben bestanden hatte. Auffallend ist übrigens der bedeutende Aschenrückstand, da doch das dyskrasische Knochenleiden eher auf einen Mangel alkalischer Erden schliessen lässt. Doch ist zu berücksichtigen, dass, wie ich später aus der Krankengeschichte vernommen, die Frau an häufigem Intermittens gelitten, was bekanntlich zu erdigen Ablagerungen so gut wie zu fibrinösen Entartungen disponiren konnte. Ausserdem hat sich auch, besonders durch die bereits in der Einleitung angeführten werthvollen Untersuchungen Carl Schmitt's herausgestellt, dass nach den Gesetzen der Hydratationsverdichtung bei langdauernden Krankheiten, in denen der Eiweissgehalt der Intercellularflüssigkeit bedeutend sinkt, wie z. B. in dem vorliegenden Falle, der Gehalt an anorgan. Stoffen entsprechend steigt. Schmitt hat ja sogar dargethan, dass z. B. bei Wassersuchten für die ausgetretene Menge Eiweiss durchschnittlich 10 % Salz mehr, gleichsam vikarirend, (nach Schmitt Diffusionsäquivalent) im Kreislauf zurückgehalten wird.

Niere.

Der Salzreichthum der Niere kann uns nicht auffallend sein, wenn wir bedenken, dass Patientin lange Zeit viel phosphorsaure Erden therapeutisch zu sich genommen hatte, und da die Nieren die theilweise Entfernung des anorgan. wie des organischen Detritus zu besorgen haben, so ist eine Anhäufung der schwer löslichen anorganischen Stoffe theils im Parenchym, theils in den Nierenkelchen und Harnkanälchen nicht nur wahrscheinlich, sondern sogar wegen des histologischen Baues dieses Organes fast unvermeidlich. Diese Annahme, dass die als Medikamente eingeführten Erd-Phosphate zum Theil die grosse Menge des anorgan. Gehalts der Nieren bedingt haben, wird noch unterstützt durch den analytischen Beleg des aus der Blase geschöpften Urin's, welcher nach Entfernung des gleichzeitig vorhandenen Eiweisses auf Zusatz von Ammoniak einen massenhaften Bodensatz von phosphorsauren alkalischen Erden zeigte. Auch die Nierenasche selbst gab, mittels Königswasser gelöst, auf Zusatz von Ammoniak 2,384 Grm. Erdphosphate.

Pancreas.

In dem Wassergehalt dieser Drüse tritt die mehrfache Beziehung des Wassers zum thierischen Stoffwechsel recht zu Tage. Wir sehen nämlich, dass bei einem Individuum, dessen assimilative Funktionen (Progressivmetamorphose) chronisch gehemmt waren, dessen Ausscheidungsbedürfniss depurativer Stoffe dagegen mit jedem Tage zunahm, dass bei diesem Individuum auch entsprechend z. B. die Bauchspeicheldrüse, als das Organ für ausschliessliche Verdauungsunterstützung während ihrer gehemmten Thätigkeit weniger starken Stoffumsatz, weniger Wasserbedürfniss hat; dagegen der se- und exkretorische Apparat, (Leber und Niere), anhaltender und stärker beansprucht durch die rasche Consumption der Organtheile und die dadurch gesetzten Produkte der regressiven Metamorphose, auch eine der Funktionsstärke adäquate Menge Wassers bedarf und verarbeitet.

Der verhältnissmässig bedeutende Aschengehalt hat ebenfalls seine vollkommen physiologische Begründung. Die Ablagerung anorganischer Stoffe überhaupt hat nämlich, wie ich weiter unten noch ausführlich besprechen will, unter Anderm ihre hauptsächlichste Veranlassung in einer langsamen Inspissation animalischer Flüssigkeiten, in einer Verödung der festen Gebilde auf Kosten des Wassergehaltes. Alle diese Momente waren aber in dem vorliegenden Falle vorhanden: spärlicher Wassergehalt (74 $^0/_0$); Verdichtung des Gewebes (24 $^0/_0$ *organ.* Subst.) Versiechung der pankreatischen Gänge, was bei der Inspektion der secirten Leiche und beim Untersuchen mit der Sonde schon bemerkt wurde.

Thyreoidea

zeigte auf dem Durchschnitt weite, dicht konturirte Gefässlumina. Hinsichtlich des Volumens konnte man das Organ hypertrophisch nennen. Auffallend bleibt mir immer die bei der gleichzeitigen bindegewebigen Entartung so enorme Wassermenge, wenn auch die maschige Gefässverbreitung, welche zu einer förmlichen Teleangiektasie ausgeartet war, einige Anhaltspunkte zur Erklärung bietet. — Durch Grange's Kropfstudien (Cf. unten bei „Magnesia") aufmerksam gemacht, habe ich die Asche der etwas vergrösserten Thyreoidea auf ihren Gehalt an Magnesia untersucht. Nach Entfernung des oxal-

sauren Kalks und sorgfältiger Klärung der nochmals mit Oxalsäure versetzten essigsauren Lösung bekam ich auf Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natron nur schwache Spuren von Magnesia, während dagegen die Kalkerde in der That vorwiegend war. Es scheint also wenigstens *dieses* Strumatoid wohl nicht durch eine Art spezifischer Magnesia-Dyskrasie oder durch Praedisposition zur Ablagerung dieses Mineralstoffes bedingt gewesen zu sein.

Inguinaldrüse.

Das ganze Lymphdrüsensystem der Leiche schien eine Anlage zur bindegewebigen Entartung zu besitzen. Um wenigstens möglichts normales Gewebe zur Untersuchung zu haben, benutzte ich nur die Drüsen des rechten Schenkels, weil ich befürchtete, die linken Drüsenstränge könnten vielleicht von dem cariösen Knochen in Mitleidenschaft gezogen sein; da übrigens auch die rechte Drüse sehr stark entwickelt war, (ohne spezifische chronische Entartung), so hatte ich zur Analyse hinreichendes Material, so dass ich die der andern Seite unbehindert entbehren konnte. Die Asche dieser Drüse war ähnlich wie die Milzasche, rostrothfarbig vor den andern Aschen ausgezeichnet, ohne allen Zweifel von dem starken Eisengehalt herrührend. Dass eine Abnormität, etwa Hyperämie hier Veranlassung zu diesem Eisenreichthum sollte gewesen sein, möchte ich bezweifeln, indem weder auf der Oberfläche der Drüse, noch im Parenchym derselben eine aussergewöhnliche Injektion der Blutgefässe wahrzunehmen war. Diese Beobachtung führt zu Schlüssen, welche vielleicht chemisch physiologische Verwerthung verdienen, besonders bezüglich der chemischen Uebereinstimmung die in der Zusammensetzung zwischen Blut und Lymphe, zwischen rothen und weissen Blutkörperchen herrscht.

Auch Schwefelsäure fand sich in verhältnissmässig ansehnlicher Menge in der Asche; was ebenfalls ein Wink sein kann zu Muthmassungen über die Rolle welche das Lymphgefässsystem im thierischen Stoffwechsel übernimmt. Die Qualitativuntersuchung ergab bezüglich der sonstigen anorganischen Stoffe fast dieselben Resultate wie bei den anderen Drüsen. Nur rücksichtlich der Quantität mögen vielleicht Unterschiede bestehen, sowie in Hinsicht auf die Ablagerungsfähigkeit für

schwere Metalle und überhaupt für deletäre unassimilabele Stoffe.

Anmerk. zu IX. u. X.

Aus denselben Ursachen wie bei den vorausgehenden beiden alten marastischen menschlichen Individuen finden wir auch bei den wichtigeren Drüsen des alten Hundes durchschnittlich entsprechend geringere Wassermengen vor, als bei der Drüsensubstanz jugendlicher Geschöpfe. Nur die Speicheldrüse spricht scheinbar für das Gegentheil. Doch ist nicht ganz aus dem Auge zu lassen, dass vielleicht der Giftreiz des Strychnins eine starke momentane Funktionserhöhung in den Gefässen und Canälen dieses Organs hervorgerufen und die secernirte Flüssigkeitsmenge in dem Drüsengewebe vermehrt hat.

Dass das Pancreas so wenig Wasser- (resp. Säftegehalt zeigt, darf uns nicht wundern, wenn wir bedenken, dass die Funktion des Verdauungsapparates fast total daniederlag, was schon daraus hervorgeht, dass der Hund wegen Altersiechthums, weil er Nichts mehr verdauen konnte, dem Tode geweiht war. Der Saft der Bauchspeicheldrüse sowie die Blutmenge innerhalb dieses Organs wird also ebenfalls nichts weniger als reichlich, folglich der Wassergehalt spärlich gewesen sein. Doch zeigt die Niere im Verhältniss zu der des jungen Hundes, wenn auch absolut weniger Wassergehalt, doch relativ höhere Prozente an Wasser, was wohl von der vermehrten Funktion der Niere beim erwachsenen Hunde herrühren mag, zumal wenn auch beim Hunde ein so inniger Connexus zwischen dem Urin- und Genitalapparat obwaltet.

Der Wassergehalt der Drüsen beim jungen Hund ist durchschnittlich wie beim jungen Menschen stärker als bei älteren Thieren, der Aschengehalt geringer, was besonders bei Niere und Milz auffallend hervortritt. Der enorme Aschengehalt der Niere beim alten Hund lässt sich nicht wohl anders deuten, als durch die vermehrte Ausscheidung von anorganischem Detritus durch dieses Organ, welches vikarirend für die Leber einzutreten scheint; denn die Leber selbst hat verhältnissmässig sehr geringe Aschenmenge; obwohl der übermässige Genuss erdiger Bestandtheile durch das Knochenfressen der Hunde auf bedeutendere Ablagerungen in die Lebersubstanz sollte schliessen lassen. Ob die Milz des alten Hundes bei

Vorkommmen des anorgan. Materials in den thierischen Geweben vermitteln, so erlaube ich mir mich in den nachfolgenden Blättern auf dem Gebiete des animalischen Stoffwechsels etwas weiter zu verbreiten.

Ueber Entstehung, physiolog. Bedeutung und Localisirung der anorgan. Stoffe im Thierorganismus überhaupt.

Es wäre fruchtlos, wollte man sämmtlichen im Organismus nachweisbaren anorganischen Stoffen eine ausschliessliche gemeinsame physiologische Rolle zuschreiben; sei es nun dass man diese Vorkommnisse teleoskopisch beurtheilt, oder ihnen eine bloss zufällige abnormale Bedeutung überlassen will. Faktisch ist es, dass einerseits allerdings die Aufnahme unassimilirbarer anorganischen Stoffe in den Organismus in vielen Fällen durch eine Art physiologischen Usurpationsprozesses bedingt, somit als pathologisch zu bezeichnen ist; andererseits lässt sich jedoch auch nicht bestreiten, dass ein nicht geringer Theil derselben in bis jetzt noch nicht bestimmbaren quantitativen und qualitativen Verhältnissen einen wesentlichen ja unumgänglich nothwendigen vitalen Einfluss auf den animalischen Nutritionsvorgang ausübt; und es ist wohl vorauszusehen, dass die Gesetze des Proportionswechsels des anorganischen Materials im thierischen Haushalt durch den Fortschrit der Zoochemie in Kurzem als ein gewichtiges Moment des physiologischen wie pathologischen Assimilationsgeschäftes in der Physiologie und pathologischen Anatomie und der patholog Chemie noch manche dunkle Lücke ausfüllen, manche bisher kaum gewagte pathogenetische Muthmassungen bestätigen wird Ich erinnere hier nur im Vorbeigehen an die sog. hypinotischen und hyperinotischen Zustände, welche, verschiedentlich lokalisirt, bald im Brightschen Hydrops als Nierenaffektion bald im Scorbut und Typhus als Intestinalkrankheiten eingregistrirt werden. Ohne durch diese Andeutungen den ungreif

aren Malarien und Miasmen die Existenz streitig machen zu ollen, lassen gleichwohl bei typhoiden Krankheiten die kontanten Wechselbeziehungen zwischen Kali- und Natrongehalt ezüglich der betroffenen Organe, z. B. die gesteigerte Alkascenz der pathologischen Sekretionsprodukte und im Zusamenhang damit die Löslichkeitsmodifikationen des im Blute usgeschiedenen Albumens der wissenschaftlichen Neugier des hemikophysiologen einen weiten Spielraum zur unterstützen en Forschung im Gebiete der anorganischen Chemicophysiolo e offen.

Diese vorübergehende Würdigung des anorganischen Thieraterials wird die folgenden Andeutungen über ihre Wichtigit für den Stoffwechsel rechtfertigen und vielleicht etwas zu beitragen, den Forscherblick der Zoochemiker auf das noch nig bebaute Feld der im Organismus vorkommenden feuersten Salze zu lenken.

Nachdem die experimentirende Physiologie das Dasein der - und ex- dosmotischen Gesetze dargethan und dieselben als ementarbedingungen des Stoffwechsels bezeichnet hat, kennen die den Stoffwechsel dominirende Rolle des Verdauungsparates als der ersten Stätte der Stoffaufnahme. Schon in Pflanze beginnt die Metamorphosenreihe der Elementarstandtheile durch die Endosmose, das physikalische Substrat Stoffwechsels. Das Diffusionsvermögen des auszutauschen Materials ist daher neben der Elementarstruktur der Ortheile der Maassstab einerseits für die Verwerthbarkeit der ffe in der Thierökonomie, andrerseits für die Möglichkeit l Ausdehnung der Aufnahme fremdartigen deleteren Mates in die thierischen Gewebe. *„Corpora non agunt, nisi uta.“* Diese schon vielfach missverstandene Regel gilt undingt für alle Normalstadien des physiologischen wie pathoischen Stoffaustausches; und wenn auch in neuester Zeit liker die Porösität aller Zellenmenbranen, also direkte offene nmunikationswege zwischen den Organelementen, durch roskopische Beobachtungen an Amphibien und an einem wahrscheinlich gemacht hat, so ist doch diese wenn auch mehr problematische Canalpassage so mikroskopisch enge, dass einen unmittelbaren Durchtritt ungelöster und selbst fein pendirter Substanzen durch dieselbe nicht zu denken ist.

Die erste Bedingung der Aufnahme in den Organismus ist also wie für die assimilabeln organischen Stoffe so auch für die mineralischen Bestandtheile des Thierkörpers ihr löslicher Zustand. Diese Bedingung wird, wie viele neuere Untersuchungen dargethan haben, in den verschiedenen parenchymatösen und Circulationsmedien der Organe mehrentheils durch die freien Säuren realisirt, woraus sich denn auch Grahams Erfahrung erklärt, dass saure Verbindungen ein bedeutendes Diffusionsvermögen besitzen, alkalische hingegen nur ein sehr geringes; so dass also aus diesem Verhalten schon für die einzelnen Sekretionsvorgänge sowie für den Stoffaustausch überhaupt allgemeine physikalische und chemische Schlüsse resultiren, da die Säuren eine mehr aktive, die Alkalien in diesem Verhältniss eine mehr regulatorische, nach Umständen neutralisirende Funktion zu erfüllen pflegen. Und wenn wir uns auch nicht unbedingt an Helmonts extremes pathologisches System, sämmtliche Krankheiten nach zwei Hauptgruppen: sauren und alkalischen Zersetzungen, zu klassifiziren, anschliessen wollen; so lässt sich doch der starke Einfluss dieser chemischen Reaktionen auf die meisten pathogenetischen Prozesse leicht nachweisen, und ich werde im Verlaufe dieser Abhandlung an geeigneter Stelle Gelegenheit haben, auf dieses Thema ausführlicher zurückzukommen. Ich erinnere vorläufig, um auf die Wichtigkeit der Säuren in ihrem Verhältniss zu den im Organismus verarbeiteten anorganischen Stoffen aufmerksam zu machen, nur an die Wirkung nothwendiger freier Säure bei Rhachitis und bei den osteomalazischen Vorgängen überhaupt, welche durch zwei Factoren bedingt sein können; einmal durch überwiegende Festbildung aus organischem Material in Folge übermässigen Vorraths an alkalischen Erden, (Vergl. d. Artikel alkal. Erden) woraus dann sekundär eine mehr mechanische Verdrängung des *normalen* anorganischen Knochenmaterials entsteht, was man füglich als eine homöopathische, oder wenn man lieber will, homöopathogenetische, also eigentlich mehr *indirekt* krank machende Wirkungsweise der anorgan. Materie bezeichnen könnte; dann aber auch durch die lösende Kraft freier Säuren und somit durch *direkte* theilweise Verflüssigung der normalen anorganischen Bestandtheile der Knochen. Ferner erinnere ich an

die Harnsäure-Diathese, an die Symptomenreihe des Diabetes mellitus, an die Aetiologie und die rationelle Therapie dieser Krankheiten.

Dieselben sich gegenüberstehenden Agentien, Säuren und Alkalien, welche mit den Kräften der lebenden thierischen Maschine fortwährend balanciren, fördern die ganze kreisende Bewegung, die ganze Metamorphosenreihe der anorganischen Salze in dem geschlossenen Ringe sämmtlicher Naturreiche, von der Verwitterung der Felsarten und Kiese durch den Kreislauf der Pflanzen und Thiere bis zum Verdampfen des Phosphorwasserstoffgases aus dem verwesenden Schädel des Denkers.

Nach H. Rose nimmt die Pflanze aus dem Boden nur vollkommen oxydirte Substanzen auf, zerlegt jedoch in ihrem Organismus die phosphorsauren und schwefelsauren Salze und bildet daraus einerseits combinirte schwefel- und phosphorhaltige Stoffe (Proteinstoffe), während andererseits auch die Basen dieser Salze ganz analog theilweise in solche organische Verbindungen eintreten, wie man das z. B. von dem Eisen im Hämatin annehmen kann, ähnlich wie sich etwa das Schwefelcyan mit Kalium und andern Mineralien zu dem complizirten Rhodankalium u. s. w. verbindet.

Allein nicht nur die Aufnahme dieser durch Eingehen in Proteinverbindungen löslich gehaltenen Mineralstoffe ist physiologisch möglich: auch die Resorption der in die ersten Wege gelangenden *binären* anorganischen Verbindungen ist durch Thatsachen und Experimente an Thieren und ausserhalb des Organismus mehr als wahrscheinlich. Für viele Fälle genügt zur Erklärung dieser Thatsache die Zersetzung der Salze durch die freie Säure des Magens, woran vor Allem die Milchsäure sich betheiligt. Wenn wir jedoch bedenken, dass bei der Analyse organischer Stoffe nach Entfernung des Albumens die extractiven Materien stets phosphorsauren Kalk in Lösung erhalten, so muss man doch vorläufig noch an eine hypothetische Verbindung dieser Phosphate mit dem Albumen sowohl als mit anderen thierischen Flüssigkeiten festhalten.

Während nun allerdings, wie eben erwähnt, die chemischen Untersuchungen für die wirkliche Existenz löslicher Kalkalbuminate und anderer Verbindungen der Erden mit Protein-

stoffen sprechen. (Albumin und Albuminoide, Globulin, Chondrin, Pyin, selbst Hämatin u. s. w. haben in ihren Aschen vorwaltende Erdsalze), so hat doch ebenso die Ueberführung der fertigen unlöslichen Erdphosphate in den löslichen Zustand und somit ihre Resorptionsfähigkeit durch analoge Erscheinungen ausserhalb des Organismus mehre plausible Erklärungsarten gefunden. Die Resorption dieser unlöslichen Salze kann nämlich ermöglicht werden durch einen zweifachen chemischen Zersetzungsprozess. Dieselben werden nämlich zuerst gelöst durch die im Magen vorhandene freie Magensäure oder durch die Gegenwart von Milchsäure oder Chlornatrium. (Kochsalz vermag nämlich nach Lassaigne's Versuchen, in dem Verhältniss 1 : 12 in Wasser gelöst, in einem Litre der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 0,333 Grm. ($6^3/_5$ Gran) basisch phosphorsaure Kalkerde zu lösen). Nachdem also die Erdsalze im Magen durch das eine oder das andere dieser prädisponirenden Medien zerlegt, und Säuren und Basis derselben separatim in den Kreislauf eingedrungen sind; können sie sich allenthalben im Organismus auf dem Wege der En- und Exdosmose wieder begegnen und durch einen zweiten eigentlich mehr synthetischen Prozess zu ihrer ursprünglichen binären Salzform verbinden und in das thierische Gewebe je nach Umständen sowohl normal als auch pathologisch ablagern.

Ebenso gegenüber den Erdsalzen wie das Chlornatrium, wirken die Verbindungen des Chlor mit Ammonium und Kalium, indem sie vermöge doppelter Wahlverwandtschaft durch Bildung löslicher Erdhaloidsalze und phosphorsaurer Alkalien die Aufnahme der Kalksalze in den Organismus vermitteln. Daher mag auch der zum volksthümlichen Bedürfniss gewordene diätetische Genuss des Kochsalzes zur täglichen Nahrung seinen Ursprung haben. Hier ist es auch am Platze, durch die eben genannte Wirkungsfähigkeit der Chloralkalien belehrt, auf die Zweckmässigkeit aufmerksam zu machen, bei der therapeutischen Anwendung des phosphorsauren Kalks in Knochen- oder Drüsenkrankheiten gleichzeitig auch die receptorische Verschreibung oder wenigstens den häufigen diätetischen Genuss der genannten Haloidsalze und zwar vorzüglich des Kochsalzes dem Patienten als Adjuvans anzuordnen.

Zwar soll nach Liebig auch das phosphorsaure Natron die

Eigenschaft besitzen, phosphorsaure alkalische Erden im Magen zu lösen und in den animalischen Stoffwechsel überführen zu können. Allein Versuche haben dargethan, dass eine gesättigte Lösung von phosphors. Natron bei zehnfacher Verdünnung weder in der Kälte noch bei Siedhitze irgend eine Modifikation der Kalkphosphate zu lösen vermag.

Die Möglichkeit, ja Nothwendigkeit, dass ein sehr grosser Theil der einmal in das Verdauungsapparat eingeführten anorganischen Stoffe auf ganz normal physiologischen Wegen in die thierischen Gewebe übergeführt werde, ist aus dem Vorausgehenden wohl ziemlich ersichtlich. Von gleicher Wichtigkeit und nicht geringerer Schwierigkeit ist die Beantwortung der Fragen über die *Lokalisirung* derselben in den thierischen Geweben und Gewebselementen, sowie über den Antheil, welchen die Pathologie im Gegensatz zur Physiologie an der Verwerthung des anorganischen Materials für einzelne Krankheitsfälle zu beanspruchen hat.

Wenn wir das aus den zoochemischen Aschenanalysen bis jetzt angehäufte Material ein wenig sondiren, und z. B. bei einer vergleichenden Beurtheilung der Gallensteine und der Leberaschen, der Nierenkonkremente und der Gewebsasche dieser Drüse, der Speichelsteine und der normalen anorganischen Bestandtheile des Speichelsekrets, der Gichtkonkremente und der Aschenrückstände der Schweisdrüsen, u. s. w.. eine gewisse Uebereinstimmung in der qualitativen und quantitativen Proportionalzusammensetzung zwischen den verwandten Organenaschen und den sekretartigen anorganischen Produkten dieser Organe nicht verkennen können; so dürfte uns, zumal wenn wir von den Organaschen die beiläufigen feuerfesten Stoffe des in den Geweben circulirenden Blutes subtrahirt denken, die Analogie zwischen der chemischen Constitution der Parenchymaschen und der anorganischen Bestandtheile der stammverwandten Ablagerungen leicht zu dem Schlusse verleiten, die z. B. in der Gallenblase suspendirten oder conglomerirten anorganischen Stoffe, die sogen. Gallensteine seien sowohl der Form als der chemischen Constitution nach, als makroskopische Repräsentanten der milliarisch in die Gewebstheile eingesprengten und als Aschenbestandtheile zur Wahrnehmung kommenden molekulären Salztheilchen, zu betrachten.

Somit wäre ein bedeutender Mengentheil der Organ- und speziell der Drüsenaschen als Sekretionsbestandtheil auf Rechnung der transsudirenden Nährungsflüssigkeit zu schreiben. Ohne Zweifel hat diese Ansicht für einen grossen Theil der Aschenbestandtheile ihre Richtigkeit; berücksichtigen wir jedoch etwas genauer einmal die ungeheuere Menge und Verschiedenartigkeit der im Thierkörper vorkommenden anorganischen Stoffe an und für sich, wenn wir uns teleogisch ausdrücken wollen, mit Bezug auf ihren physiologischen Zweck, dann aber auch die zusammenwirkenden Momente zur Vermittlung der Deponirung dieser Salze, sei dieselbe nun pathologisch (wie bei den Conkrementbildungen), oder normal wie z. B. bei den physiologischen Ossifikationen, oder bei dem Prozess der Zahnentwicklung; so erweiteren sich die vielen Möglichkeiten für anorganische Ablagerungen in unübersehbare Verzweigungen. Was erstens, abgesehen vom Modus des Ablagerungsprozesses, die Dignität und Bestimmung der abgelagerten Stoffe selbst anlangt, so glaube ich die deutlich und richtig aufgestellte Eintheilung Chevreul's zu Grunde legen zu müssen, welcher nach ihrem Einfluss auf den Organismus drei Klassen anorganischer Elemente im thierischen Körper unterschied: solche Stoffe, welche zum Leben absolut nothwendig und wesentlich sind; solche die zwar nothwendig, allein nöthigenfalls auch durch andere Stoffe zu ersetzen sind, dann endlich solche, welche, ohne die geringste Störung im Lebensprozess zu verursachen, durchaus fehlen können.

Zu der ersten Klasse gehören die Alkalien, ferner Kalk, Eisen u. s. w.; zu der zweiten wahrscheinlich Magnesia, zu der dritten zählt Chevreul Blei und Kupfer, natürlich auch alle anderen abnormalen anorganischen Befunde, welche auf nutritivem Wege in den Organismus gelangt sind; und ich möchte hinzufügen, ohne Ausnahme auch mehr oder weniger alle Stoffe aus den ersten zwei Klassen, insofern sie durch Qualität oder Quantität excessiv erscheinen.

Es ist nicht meine Sache die einzelnen anorganischen Stoffe nach ihrem physiologischen Werthe nach dieser Eintheilung zu klassifiziren; ich überlasse dieses den Autoritäten der Wissenschaft, während ich mich begnüge, blos Thatsachen aufzuführen, und Muthmassungen über die Quellen dieser Thatsachen daran anzuknüpfen.

Der Dispositionen und Ursachen zu anorganischen Ablagerungen gibt es so viele, dass ich, ohne den Zweck meiner Arbeit aus den Augen zu verlieren, unmöglich einen syngenetischen umfassenden Typus für alle dahin bezüglichen Prozesse entwerfen kann. Um die Vorgänge des anorganischen Stoffumsatzes nur einigermaassen genau zu beleuchten, wird es zweckmässig sein, sich aus den Breitegraden der Gesundheit ein wenig zu entfernen und einerseits die lokalen Möglichkeiten, durch anatomische oder vielmehr histologische Veränderungen der Organe herbeigeführt, zu studiren, andererseits auch den constitutionellen Veranlassungen, den Einflüssen der Blutmischung, der Assimilationsenergie und der Temperamente gehörige Aufmerksamkeit zu schenken. Wenn wir z. B. durch E. H. Weber wissen, dass die subtilen Gallengänge in $^1/_{200}$''' grossen Zwischenräumen zwischen den Haargefässen der Leberverzweigungen des Pfortadersystems liegen, wer möchte dann noch zweifeln, dass oft die geringste Stauung in der Blut- oder Gallenflüssigkeit, die leiseste ungewöhnliche Brechung der Wellenkraft des Cirkulationsstromes stellenweise mikrotomische Rupturen der betreffenden Organwandungen herbeiführen können, wodurch Extravasat und Ablagerung anorganischer Stoffe angebahnt wird? Wer möchte ferner, da wir die feinen chemischen Nüancen der sich so nahe berührenden verschiedenartigen thierischen Flüssigkeiten und den theils regulirenden, theils aber auch störenden subtilen Einfluss der zoochemischen Reaktionen auf die Strömungen und den wechselseitigen Umtausch derselben kennen, die Ursachen übersehen, welche zu Gunsten der Concrementbildung auf die schon *secernirte* Galle mischungsverändernd einwirken können? Doch sobald wir von dem verwandtschaftlichen Verhältniss, dem pathogenetischen Zusammenhang überzeugt sind, welcher, wie selbst Schönlein und Jahn angedeutet haben, zwischen Steinbildung, Hämorrhoiden, Gicht, Hypochondrie, Hysterie und mehren anderen unter vagen Bezeichnungen nur halb definirten Unterleibs- und Nervenleiden sich nachweissen lässt, so liegt die Annahme auf der Hand, dass allen diesen ausgesprochen pathologischen Störungen, vornehmlich der Produktivität der Organismen an anorganischen Ablagerungen *ein* bestimmtes Hauptleiden zu Grunde gelegt werden kann.

Dieses Grundleiden liegt zwischen zwei extremen Faktoren, von denen jeder einzelne zur Hervorbringung der genannten Krankheitsmodifikation genügt, jedoch in der Regel durch irgend eine Lokalaffektion unterstützt, zu den lokalen Krankheitsformen, welche man als error loci bezeichnen kann, prädisponirt. Diese beiden Hauptfaktoren der hypermineraloplastischen Erscheinungen im Organismus sind: *Erstens* erhöhte Sekretions und Resorptionsthätigkeit in den ersten Wegen, in Folge dessen Vermehrung der zur Assimilation dienenden Flüssigkeiten, Chylus, Blut. Diese erhöhte Resorptionskraft kann bedingt sein sowohl durch *anatomische Struktur* des Chylopöetischen Systems, als auch durch gesteigerte Reizempfänglichkeit des dem vegetativen Leben vorstehenden Gangliennervensystems. Dass sich übrigens diese beiden Bedingungen nicht gegenseitig ausschliessen, bedarf wohl keines weiteren Beweises. *Der zweite* Hauptfaktor ist Stockung des Blutstromes in der Pfortader und ihren Verzweigungen, entweder durch mechanische, oder dynamische Hemmnisse hervorgerufen; nebst gleichzeitiger Insufficienz der Sekretionsorgane zur normalen Ausgleichung der nutritiven Störungen. Aus diesen beiden, einem aktiven und einem passiven Faktor entwickelt sich der die somatische wie die psychische Sphäre beherrschende, in der Therapie immer noch nicht genug berücksichtigte Krankheitsstammbaum, welcher in der Abdominalplethora seine Wurzeln hat. Daher auch die schon vom Freih. von Bibra wahrgenommene Thatsache, dass die chronischen Geisteskrankheiten, besonders Depressionszustände wie Melancholie, mit dem Aschenreichthum der Unterleibsorgane und vornehmlich der Lebersubstanz in der Regel zuzammentreffen. Die ersten und nachhaltigsten Wirkungen dieser Stagnation des Pfortaderblutes haben unmittelbar die Hauptcirculationsstationen, wie Nieren, Milz, Leber, (Gallengänge und Gallenblase) Darmkanal zu erleiden, weil hier der gegenseitige en- und exdosmotische Wechselverkehr zwischen den thierischen Flüssigkeiten die Stauung und ihre schlimmen Folgen noch vermehrt und die Exsudation und Extravasation von Elementarstoffen erzwingen kann, für welche unter ganz normalen Bedingungen die Wände der secernirenden Apparate undurchdringlich wären. Dass eine solche Ueberladung

der Organe mit unzersetztem organischen und anorganischen Detritus in Folge zu reichlicher Nahrungsaufnahme und zu starker Verdauung bei Mangel energischer Verarbeitung des aufgenommenen Materials nicht nur unmittelbar, nämlich durch primäre Wirkung der abgelagerten Stoffe selbst, sondern auch und zwar häufig viel eingreifender noch durch Druck, mechanische Abnutzung und Verschleissung der Gewebselemente sekundär unheilbare chronische Uebel (z. B. Brightische Nierendegeneration) einleiten kann oder vielmehr muss, ist einfache physiologische Folgerung aus dem Zusammenhang der Systemfunktionen im Thierkörper. Woher sonst die so häufige Organenentartung bei Geisteskranken? Wahrscheinlich mehrentheils durch jahrelange unausgesetzte Störung des Gleichgewichts zwischen Materialzufuhr und Verarbeitungsfähigkeit der Organe ohne hinreichende Ausgleichung des Stoffübermaasses durch anderweitige sekretorische Thätigkeit.

Abhängig von dem *Modus* der Anhäufungs- und Ablagerungsvorgänge anorganischer Stoffe im thierischen Körper ist auch die *Form* der abgelagerten Produkte, der man eigentlich drei Modifikationen zuschreiben kann. Erstens der vorwaltende Zustand der Löslichkeit des anorgan. Materials in allen thierischen Säften; zweitens die bei der Festbildung des organischen Materials in den konsistenten Zustand mit übergeführte Constitution der Salze; drittens die förmlich isolirte, bald amorphe, bald krystallinische Form, als vorwiegend pseudoplastische Bildungen. Während die beiden ersten Formen nach allgemein gültigen physiologischen Gesetzen unter normalen Bedingungen entstehen und erhalten oder eben so leicht wegen ihrer grösseren Beweglichkeit metamorphosirt werden, gilt ein Gleiches nicht von der dritten Form der anorganischen Ansammlungen. Sie ist es, die wohl vornehmlich die extremen Schwankungen in dem Aschengehalt der drüsigen Organe veranlasst durch den Inhalt z. B. der Leber-, Milz- und Ovariencysten, durch tuberkulöse Entartungen und atheromatöse Prozesse. Als Veranlassung zu diesen pathologischen Produkten kennen wir vor Allem jede krankhafte Exsudation und Extravasation von bildungsfähigem Material mit unorganischen Bestandtheilen in organisirtes Gewebe; oder auch den Zerfall fertiger thierischen Gewebe, wobei der organische Antheil des Gewe-

bes natürlich in die gewöhnlichen leicht resorbirbaren Endprodukte der Regressivmetamorphose übergeht, während sich der Aufsaugung der anorganischen Reste der Exsudattrümmer sowohl wie des zerstörten physiologischen Gewebes viel mehr mechanische und chemische Hemmnisse entgegenstellen. Dass sich zumal in den pseudoplastischen Gebilden nach dem Schmelzungsprozess der *organischen* Bildungsmittel die Massenanhäufung der *erdigen* Produkte steigert mit dem Gehalt des allnährenden Blutes und der übrigen den Assimilationsprozess bethätigenden Flüssigkeiten an erdigem Material, ergibt sich aus den Erscheinungen bei der sog. gichtischen Dyskrasie und der Steindiathese, Krankheitsformen, denen meist eine lange andauernde Unterdrückung normaler Haut- oder anderer Drüsensekretionen und der dadurch zu beschaffenden Reinigung der Körpersäfte von kohlenstoffigem und anorganischem Detritus vorangeht und zu Grunde liegt. Dass ein mit diesen Stoffen übermässig geschwängertes Blut, auf Entzündungsheerde congestionirt, oder bei Abdominalplethora in den Drüsenorganen stockend, in die Gewebe entschieden grössere und mehr conzentrirte Salzmassen ablagert, zeigen die chemischen Untersuchungsresultate der gichtisch oder anderweitig dyskrasisch betroffener Leichentheile, sowie auch schon die Krankheitserscheinungen und das subjektive Befinden während des Lebens. Der Tripelkrystalle auf den typhösen Darmgeschwüren, welche unter Anderem auch hieher gehören, werde ich unter dem Artikel Magnesia gedenken. Ganz anderer Art sind wieder die besonders bei Mastvieh so häufig wahrzunehmenden Venensteine und die steinigen Ablagerungen an die Herzklappen. Die Entstehungsweise der krystallinischen Aggregate, die ebenfalls sehr häufig in allen Theilen des thierischen Körpers sich vorfinden, erklärt Scherer klar und bündig mit folgenden Worten:

„Krystalbildung erfolgt stets dann, wenn gelöst gewesene, der Krystallisation fähige Körper aus diesem Zustande *langsam* in den festen übergehen, was durch Verlust von Feuchtigkeit oder durch chemische Metamorphose oder durch Hinzutritt von Substanzen erfolgt, die mit den früher leichter löslichen, nun allmälig schwer lösliche Verbindungen bilden, z. B. Harnsäure, harnsaures Natron und Kalk; phosphorsaure Magnesia durch Hinzutritt des sich entwickelnden Ammoniaks.“

Ueber den Wassergehalt der Drüsen.

Wasser findet sich im thierischen Organismus einmal als Träger und Vermittler, dann aber auch zugleich als Endprodukt der Materienmetamorphose fertig gebildet in unbeständigen Prozenten vor. In letzter Eigenschaft begegnet es uns neben Kohlensäure als letztes Umwandlungsprodukt der Kohlenhydrate und Fette. Abgesehen von den in allen organischen Verbindungen des Thierkörpers allotropisch vorhandenen Elementen des Wassers, dem Wasserstoff und dem Sauerstoff, welche schon an und für sich als eine bis nach der Verwesung noch fortdauernde unversiegbare Quelle für Wasserbildung betrachtet werden können, ist die Zufuhr von Wasser in Form von Trank und Speise so überwiegend während des menschlichen Lebens, dass es uns nicht überraschen kann, bezüglich des Wassergehalts im Mikrokosmos ein ähnliches quantitatives Verhältniss zu den festen Stoffen anzutreffen, wie wir es vom Makrokosmos kennen. Die Vertheilung des Wassers auf die einzelnen Organsysteme ist selbst im Normalzustand äusserst variabel, was jedenfalls durch die wechselnde physiologische Bedeutung und den mannigfaltigen Einfluss desselben auf die Körperfunktionen bedingt ist. Nur die Sättigungscapazität des normalen Blutes für Wasser und daher auch der absolute Wassergehalt des Blutes selbst soll konstant sein. In welcher Eigenschaft und Form das Wasser im Thierkörper vorkommt, ist nicht für alle Fälle bestimmbar.

Uebrigens kommt es als solches fertig gebildet chemisch verbunden vor, sowohl als Krystallwasser, welches sich mit den Salzen vereinigt, ohne jedoch durch eine äquivalente Menge Basis oder Säure ersetzt werden zu können, als auch in salinischer Form, indem es für *einen Theil* einer Säure oder Basis substituirt ist, vorzüglich bei den Salzen solcher Säuren, von denen ein Atom nicht durch ein, sondern erst durch mehrere Atome Basis gesättigt wird, z. B. basisch phosphorsaure Magnesia (PO^5 3 MgO.) Als Hydratwasser (Aequivalent für eine Base oder Säure) ist es im Organismus wohl nicht vorhanden.

Eigentlich lässt sich das Wasser in den genannten Zuständen nur fast als an die anorganischen Salze gebunden annehmen. Als integrirender Theil der geformten organischen Substanzen kann

man es nicht wohl betrachten, indem die Annahme, dass man sich Sauerstoff und Wasserstoff als eine Art Hydrat vorstellen müsse, sehr willkührlich ist. Die eigentliche quantitativ bestimmbare Wassermenge im Thierkörper, welche auf rein physikalischem Wege durch Temperaturerhöhung ausgetrieben werden kann, existirt in allen Körpertheilen als blosses Vehikel des organischen Materials in mechanischer Mengung mit demselben.

Der Zweck, oder vielmehr die Unentbehrlichkeit des Wassers für den Stoffwechsel geht schon aus dem Begriff des animalischen, wie überhaupt des organischen Lebens hervor. Kein Leben, keine organisirende Thätigkeit der Materie ist ohne Stoffumsatz denkbar. Wie können aber die einmal geformten Körpermaterialien nach dem abgeschlossenen Progressivprozess die physiologisch eben so wichtige, ja eben so zum Kreislauf nothwendige Regressivmetamorphose eingehen; ja wie kann überhaupt auch nur von irgend welchem organochemischen Stoffumsatz, von irgend einer produzirenden Activität der Materie die Rede sein, so lange der feste Cohäsionszustand der umzusetzenden Theile nicht durch Wasser verflüssigt wird? Wasser also bedingt die Vitalität sämmtlicher pflanzlichen und thierischen Organismen, und die Energie der Lebensprozesse hat an dem regulirenden Wassergehalt der einzelnen, besonders der drüsigen Organe, wie der Leber, Milz, Nieren, einen der wichtigsten Faktoren. Mehr für die Physiologie und physiologische und pathologische *Chemie,* als für die Anatomie ist seine Wichtigkeit bei der Untersuchung kadaveröser Gebilde in Anschlag zu bringen; wesshalb denn auch die Wasserbestimmungen mehr dem Zoochemiker als dem Zootomiker im engeren Sinne anheimfallen. Denn die einmal gesetzten plastischen Formenverhältnisse der thierischen Gebilde gehen ja z. B. bei dem absichtlichen oder auch unfreiwilligen Wasserverlust, wie durch Mumification der Leichen, nicht zu Grunde, im Gegentheil, sie erhalten dadurch Beständigkeit, werden fixirt gegenüber den zerstörenden Einflüssen der Verwesungsprozesse, wie denn auch ja im Pflanzenreich ganz physiologisch die reifen Blätter und übrigen Theile, wie die Holzrinde den endlichen Wasserverlust nicht zu ergänzen brauchen, weil in einem gewissen Stadium der Entwicklung alle

fernere Stoffmetamorphose bis nach dem Absterben sistirt ist, und die *trockne* Zellulose in ihrem festen Aggregatzustande, in der von ihr einmal angenommenen Form oft Jahrzehnte lang leblos oder vielmehr vegetationslos aufbewahrt werden kann.

Diese Betrachtungen über das Wasser stellen den hohen Werth einer vergleichenden Wasserbestimmung für die verschiedenen Organsysteme für die Beurtheilung ihrer physiologischen Funktionsfähigkeiten ausser Frage. Wir sehen z. B. in den Drüsen, deren Hauptfunktionsaufgabe in mehr oder weniger energischer secernirender Verarbeitung oder Verbreitung der Nährmaterialien durch den Organismus besteht, die Menge Wasser verhältnissmässig je nach der physiologischen oder pathologischen Intensität dieses Geschäftes mehr oder weniger gesteigert, während im Knochengerüste, welches eine mehr stationäre, dem Stoffwechsel nicht so bedeutend unterworfene Verfassung hat, die Wassermenge im Verhältniss zu den festen Stoffen stets auffallend zurücktritt.

Das Blutgefässsystem, der Herd aller chemischen und physikalischen Vorgänge, zeichnet sich daher stets durch hohe Wasserprozente vor allen übrigen Organsystemen aus, und die auffallende Wassermenge der Milzsubstanz bei Milztumor oder Stockungen in der Pfortader ist wohl mehrentheils auf Stauung des Blutstromes in diesem Organe zurückzuführen. Also weniger die Beschaffenheit oder die Menge der Parenchymflüssigkeit in dem Gewebe, in der Substanz der Milz selbst, als vielmehr die durchziehenden Blutgefässe erklären die im Verhältniss zur Leber vorwaltende Wassermenge. Hiefür spricht schon der durch Inspektion der obducirten Leiche wahrnehmbare Unterschied zwischen dem dunkelroth injicirten, auf dem Durchschnitt von Blut strotzenden Milzgewebe und der mehr fleischig gelappten, konsistenteren Lebersubstanz; dann steigt auch, wie aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, mit dem Wassergehalt der Milz beständig ihr Eisenreichthum, was wieder für die Zusammensetzung des Blutes spricht.

Am entschiedensten zeigt sich der Einfluss, den das Blut auf die chemische Zusammensetzung der Organasche hat durch vergleichende Analysen der Fötusorgane und der Organe der Neugeborenen mit denen Erwachsener.

Dass besonders Lungen und Gehirn des Fötus nach der Geburt resp. nach dem Eintreten des kleinen Kreislaufs rasch erfolgende gegenseitige Veränderungen erleiden, ist bekannt. Die Wissenschaft besitzt schon beträchtliche Zusammenstellungen der bezüglichen Gewichtsverhältnisse. Im Einklang mit diesen stehen die Unterschiede der betreffenden Organe an Wasser- resp. Blutgehalt. So finden wir, während bei Erwachsenen normal die Milz höhere Gewichtszahlen für Wasser ergibt, als die Leber, das Verhältniss umgekehrt beim Fötus und beim Neugeborenen. Hier rühren die Differenzen offenbar von dem Wechsel und der Theilung der Circulationsrichtung des Blutes her, und der Unterschied würde sicherlich noch beträchtlicher sein, wenn nicht der verstärkte Blutzufluss zur Leber durch den ductus venosus Arantii mit gleichzeitiger Hemmung des Abflusses den Blutinhalt der Leber noch ziemlich compensirte, zumal die Obliteration der durch die eingetretene Athmung obsolet gewordenen Gefässe grösstentheils erst 8—12 Tage nach der Geburt vollendet ist Auch wird nach Unterbindung des Nabelstrangs eine Zeit lang nach physicalischen Gesetzen noch eine Communikation zwischen der Vena cava inferior und der Leber durch den ductus venosus Arantii unterhalten.

Wenn demnach die vergleichende Bestimmung der Wassermengen für die relativ embryonalen, fötalen und ausgebildeten normalen thierischen Drüsen auch keine für physiologische oder embryologische Verwerthung bis auf die Dezimalstellen verwendbare Ziffern ergibt, so liefern die gefundenen Thatsachen doch hoffentlich nicht ganz zu verwerfende Beiträge zur Beantwortung von Fragen, welche in das Gebiet der forensischen Medizin hinüberstreifen. Und wenn sich's darum handelt, ob ein Kind kurz vor, während, oder nach der Geburt gelebt, oder in welchem Zeitraume der Gravidität der Mutter es gestorben sei, so verdient auch in gewissen Fällen die quantitative chemische Untersuchung der Drüsen mit besonderer Berücksichtigung des Wasser- und Eisengehalts und vergleichender proportionaler Angabe der Blutsalze einige Aufmerksamkeit. Im Interesse der gerichtlichen Medizin wäre demnach zu wünschen, dass ähnliche Analysen, wie ich sie mit den Organen weniger Neugeborenen angestellt habe und in

vorliegender Arbeit veröffentliche, auch für die verschiedenen, nach den Modifikationen des embryonalen Kreislaufs abgegrenzten Entwicklungsstadien des Kindes während des Intrauterinlebens ausgeführt und für die Entscheidung der gerichtlichen Streitfrage über Lebensfähigkeit geborener Früchte verarbeitet würden.

Wenn wir aus den bisherigen Forschungen über Wassergehalt der Organismen gesehen haben, dass bei jedem Pulsschlag von Sekunde zu Sekunde mit der kreisenden Blutmasse eine förmliche Ebbe und Fluth physiologisch zu verwerthenden Wassers bis in die feinsten Kapillarverzweigungen durch sämmtliche Organe zittert, und dass die hydrostatische Gleichmässigkeit dieser Wassermenge und Wasserbewegung das Gleichgewicht zwischen physiologischen und pathologischen Schwankungen zu erhalten vermag; so ist leicht einzusehen, wie wichtige Dienste zoochemische Wasserbestimmung der in neuester Zeit wegen ihrer rationellen Begründung so hochgeschätzten Hydropathie und Hydrotherapie zu leisten vermögen.

Chlor.

Ueber die Einführungsquelle des im thierischen Körper circulirenden Chlors können wir nicht in Zweifel sein, da wir ja fast in jedem vegetabilischen wie animalischen Nährstoff ein unversiegbares Depot von Kochsalz besitzen, und selbst die gewöhnlichen Quell- und Brunnenwässer einen mehr oder weniger ausgesprochenen salinischen Charakter haben. Nur über das metabolische Verhalten dieses Elementes im thierischen Haushalte ist man noch nicht so recht in's Klare gekommen, wesshalb ich denn auch die schon vielfach aufgeregte Frage über das Vorkommen der Salzsäure im Magensaft und die Ursprungsmöglichkeit derselben aus zerlegtem Chlornatrium vorläufig ganz übergehen will. Durch Induktion hat man sich, indem man bei Pflanzen und Thieren den relativen Gehalt der Produkte aus der Progressiv- und der Regressivmetamorphose an Chlornatrium sowie die Einwirkung dieses Salzes auf die sekretorischen Thätigkeiten studirte, zu der Hypothese verleiten lassen, die eigentliche Wirksamkeit der Chloride erstrecke sich ausschlieslich auf die regressiven Prozesse. Hiemit suchte man denn auch zugleich die unbestimmte Wirkungsweise der Salzbäder und des medi-

kamentösen Salzgenusses in Einklang zu bringen. Allein einmal ist eine so engherzige Rollenvertheilung in der Thierökonomie viel zu spezifisch und gar zu wenig dem Sinne der physiologischen Verallgemeinerung entsprechend, als dass sie einige Wahrscheinlichkeit für sich haben könnte; zudem können auch die Resultate wenigstens meiner Analysen der thierischen Sekretorgane mich durchaus nicht überzeugen, dass irgendwo in einem Sekretionsprodukt ein in Beziehung auf die Einfuhr von Kochsalz unverhältnissmässig grosser Gehalt an Chlor deponirt sei. Im Gegentheil habe ich nicht selten gefunden, dass gerade in den Drüsenaschen eine verhältnissmässig gegen den Chlorgehalt des Blutes ziemlich geringe Chlormenge zugegen war. Wollte man auch trotz meiner im Eingange erwähnten Vorsichtsmassregeln meiner Analysirmethode die Möglichkeit einer Chlorverflüchtigung beim Glühen der Organe zur Last legen, so möge man berücksichtigen, dass ich nach derselben Methode verfahren bin, nach welcher anerkannte Autoren die meisten Blutaschenanalysen unternommen haben, und dennoch häufig so geringe Mengen Chlor gefunden habe, während jene in den Blutaschen durchschnittlich viel reichlichern Gehalt an Kochsalz resp. Chlor nachgewiesen haben. Die enge Beziehung des Chlors auf die blos regressiven Vorgänge im Organismus ist also nur unbegründete Hypothese; und sicherlich ist der Wirkungskreis dieses Minerals für die Thierchemie weit ausgedehnter und frühzeitiger in den physiologischen Stoffumsatz eingreifend. Von der allerdings noch nicht ganz entschiedenen auflösenden Wirkung der Salzsäure auf die Erdphosphate und kohlensauren Erden im Magen bis zur Abscheidung des Chlornatriums und Chlorammoniums in Harn, Schweiss und sonstigen Sekreten oder der Ablagerung depurativer Chloride in Gicht- und anderen Concrementen, kann das Chlor gemäss seiner chemischen Kräfte in den thierischen Funktionen so vielfache Zwecke erfüllen, dass es mit Recht zu der Klasse der für den Organismus unentbehrlichen Stoffe gezählt wird. Ob das Chlor im Blute eine ähnliche Wirkung entfalten könne, wie M u l d e r ausserhalb des Thierkörpers von demselben beobachtet hat, indem durch Einwirkung von Chlor und Wasser auf Hämatin diesem das Eisen entzogen, und ein rückbleibender weisser Körper von der Formel $C_{44}\ H_{22}\ N_3\ O_6 + 6\ Cl\ O_3$

gebildet wurde, ist noch nicht zu ermitteln gewesen. Möglich wäre dieser Einfluss des Chlors auf das Hämatineisen, wenn, wie wir bei der Besprechung der Schwefelsäure sehen werden, während der respiratorischen Oxydation des Blutes und der Fibrinbildung die Chloralkalien zerlegt werden, somit das Chlor wenigstens momentan in statu nascenti sich in Freiheit befinden kann. Es ist dies eine Muthmassung, welche damit zusammenstimmt, dass das Chlor, wenn auch in geringer Menge, denn doch schon vielfach im Organismus in Verbindung mit Eisen beobachtet worden ist.

Die Beobachtung, welche besonders H. Nasse gemacht hat, dass Zellenwucherung und überhaupt Zellenbildung durch entsprechend reichliche Gegenwart von Kochsalz wenn auch nicht bedingt, so doch merklich gefördert wird, spricht mehr als jede andere Thatsache dafür, dass das Chlor nicht nur auf Betheiligung an regressive, sekretorische Prozesse beschränkt, sondern sogar vorwiegend der individualisirenden formgebenden Organbildung, der Progressivmetamorphose mit angehöre, somit an der ganzen normalen wie pathologischen Stufenreihe des thierischen so gut wie des pflanzlichen Stoffumsatzes wesentlichen und durch keinen anderen wenn auch noch so verwandten Stoff zu ersetzenden Antheil nimmt.

Schwefelsäure.

Weil meine Resultate über den Schwefelgehalt der untersuchten Organe nur aus der Asche gezogen sind, somit auch der ursprünglich unoxydirt in den Proteinverbindungen vorkommende Schwefel nur als Schwefelsäure bestimmbar war, habe ich kein Bedenken getragen, dieses Mineral in seiner elementaren und in seiner oxydirten Form unter einer und derselben Rubrik abzuhandeln.

Der Bedarf an Schwefel für den thierischen Organismus wird reichlich geboten in der täglichen Nahrung, in dem Thier- und Pflanzenalbumen, wie in unzähligen andern mehr oder weniger verdaulichen Schwefelverbindungen. Nur in solcher complicirten Form mit Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wie im Kleber und im Fleisch kann die Aufnahme des Schwefels in den thierischen Organismus vermittelt werden. Hierdurch zeigt sich der Unterschied zwischen vegetabilischer

und animalischer Funktion. Während die Pflanze bekanntlich vorwiegend binäre Verbindungen zerlegt und sich aus der reduzirten Schwefelsäure der Sulphate den Schwefel aneignet und im Verlaufe des progressiven Vegetationsprozesses zu höheren Protein-Verbindungen heranbildet; vermag der thierische Organismus weder die Sulphate noch auch den Schwefelwasserstoff nach ihrem Schwefelgehalt zu physiologischer Verwerthung auszubeuten; beide gehen so gut wie die Cellulose unbenutzbar durch den Tractus und per anum verloren. Die therapeutische Applikation der Schwefelbäder z. B. bei Bleiintoxikationen bezweckt und bewirkt daher auch keine Assimilation des durch die Haut aufgenommenen Schwefels; die Wirkung besteht wahrscheinlich darin, dass sie das Bleialbuminat in unlösliches Schwefelblei verwandeln, welches als indifferenter Körper in den Geweben die allmälige Elimination *ohne ergreifende Störung* der Gewebe abwarten kann. Auch die, die Oxydation hemmende und *dadurch* giftig wirkende Einathmung von Schwefelwasserstoff, welcher sich in Kloaken, z. B. bei der Fäulniss schwefelhaltiger Thier- und Pflanzenstoffe entwickelt, hat keine direkte Betheiligung des Schwefels an den Stoffwechsel zur Folge, eben so wenig wie das zu Flatus Veranlassung gebende Schwefelwasserstoffgas in den Gedärmen bei unversehrtem Epithel die Wände des Darmkanals durchdringen und so eine Aufnahme ins Blut forciren kann. Und selbst wenn dieses Gas auf irgend eine Weise, sei es durch Injektion oder durch arrodirte Darmschleimhaut in den Kreislauf gelangt, so beschränkt sich seine chemische Einwirkung unmittelbar auf die bekannte Eisenreaktion, wodurch das Blut grünlich schwarz gefärbt wird (Schwefeleisen); an eine materielle organische Einverleibung des Schwefels ist jedoch nicht zu denken.

Die Absonderung des physiologisch verbrauchten Schwefels geschieht, wie die der übrigen durch den Lebensprozess gesetzten Zersetzungsprodukte normal stets in gebundener Form, durch Haut und Nieren und zwar einerseits in binärer oxydirter Verbindung als Schwefelsäure im Schweiss und Harn andererseits in complicirter inniger Verbindung als Keratin in den Haaren, der Epidermis und anderen Horngebilden. Es versteht sich von selbst, dass hierbei von *dem* Schwefel abstrahirt ist, welcher pathologisch bei der Albuminurie unver-

ändert als Eiweissbestandtheil abgeschieden wird. Als ganz besonders thätig für die Schwefelabscheidung erweisen sich im physiologischen wie im pathologischen Verhalten die Nieren und zwar — was für die allgemeine Beurtheilung der im vitalen Chemismus vorgehenden Stoffmetamorphose von besonderer Wichtigkeit ist — in relativ ziemlich konstanten Formen, wie gesagt, normal meist als Schwefelsäure. Die secernirte Schwefelsäure ist desshalb auch vorzüglich geeignet, den im Kreislauf vor sich gehenden Verbrennungsprozess, also den Stoffaustausch überhaupt in Bezug auf Intensität und Qualität zu kontroliren und therapeutische Indikationen zu bieten, ob nämlich Respirations- oder Nutritions-Mittel anzuwenden, ob zur Herstellung des Gleichgewichts der physischen Kräfte die Oxydation zu unterstützen oder einzuschränken ist. Wenn es auch bis jetzt nicht gelungen ist, zu diagnostischen Zwecken aus dem Schwefelgehalt des Harns nach algebraischen Gesetzen den Zustand des innern Materialumsatzes zu entziffern, wenn wir auch noch keine geometrische Proportionen zwischen der sezernirten Schwefelsäure und dem jedesmaligen funktionellen Verhalten des Körpers besitzen, auch schwerlich jemals solche erzielen werden, so muss doch zugegeben werden, dass z. B. der Schwefelsäuregehalt des Harns in geradem Verhältniss steigt und fällt mit der schnellen oder langsamen Verbrennung des Lebensmaterials, beides eine Folge willkührlicher (körperliche Anstrengung) oder unwillkührlicher (inflammatorisches Fieber) Vermehrung oder Verminderung der Funktionen der Organe.

So willkommen es dem practischen Arzte wie dem Naturforscher sein müsste, in den im Harn vorkommenden, durch den Lebensprozess verbrannten Schwefel einen unterstützenden Nosometer für die Diagnostik am Krankenbette zu erhalten, so ist doch nicht zu widerlegen, dass, wenn es sich um Angabe des ergriffenen Organs, um den *Sitz* der mit Schwefelsäureerzeugung paralellgehenden Verarbeitung resp. Consumption der Organtheile handelt, nur durch Coincidentien einigermassen sichere Schlüsse zulässig sind, indem ja den Nieren aus dem ganzen Kreislaufe oxydirte depurative Stoffe des Körpers zur Secretion zugeführt werden. Die Mangelhaftigkeit, welche der Verwerthung der Sekretanalyse anhaftet, einigermassen auszugleichen, steht der physiologischen und pathologischen Chemie

vorzüglich ein Mittel zu Gebote, ich meine die chemische Untersuchung der Drüsensubstanz selbst und zwar die Differentialuntersuchung auf Schwefel und Schwefelsäure für die Parenchymflüssigkeit, für die verchiedenen Extrakte und endlich für die Asche der Substanz. Der Schwefel, als Element in organischen Verbindungen ist nachweisbar, indem man demselben nach Bestimmung *des* Schwefels, welcher etwa als präexistirende Schwefelsäure in der Substanz vorkommt, durch kochende Substanz in Kalilauge in Schwefelkalium verwandelt. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd und durch mehrmalige Digestion der mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit wird das Schwefelkalium zerlegt, es bildet sich lösliches essigsaures Kali, während das entstehende Schwefelblei als schwarzer Niederschlag sich absondert. Die weitere Quantitativbestimmung des so erhaltenen Schwefels geschieht nach der bekannten analytischen Methode 100 Theile Schwefelblei enthalten 86,55 Blei und 13,45 Schwefel.

Wenn auch die Schwefelsäure als solche präexistirend nicht nur in thierischen Se- und Exkretionen, sondern sogar im Blute (Heintz) nachgewiesen ist. Heintz hat nämlich das Eiweiss durch Kochen des verdünnten Blutes mit Quecksilberchlorid vorher gefällt und in der erst abgedampften und angesäuerten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nachgewiesen — so ist doch nicht alle *in der Asche* gefundene Schwefelsäure dahin zu verweisen, indem beim Einäschern schwefelhaltiger Substanzen, namentlich der wesentlichen Bestandtheile des Organismus, der Proteinverbindungen, schwefelsaure Salze produzirt werden.

Auffallend bleibt es, dass trotz wiederholten Versuchen weder Berzelius, noch Liebig, noch Heintz in der Fleischkeit schwefelsaure Salze entdecken konnten.

Sollte es vielleicht in der Eigenthümlichkeit des Stoffumsatzes liegen, dass die Schwefelsäure da wo sie durch die organisch saure Parenchymflüssigkeit ersetzbar ist, ihren Schwefel irgend einer organischen Verbindung einverleiben lässt?

Bisher hat man wohl angenommen, dass der Schwefelgehalt der Drüsen in elementarer Form an organische Substanz gebunden, fast nur als im Albumin, der Gallensäure und anderen bekannten organischen Stoffen enthalten zu betrachten sei.

Seitdem nun Scherer in neuester Zeit die Gegenwart des Cystins in der Leber nachgewiesen hat, lässt sich die bedeutende Einwirkung nicht in Abrede stellen welche dieser durch seinen enormen Schwefelgehalt (26 %) ausgezeichnete Körper auf die Erhöhung des prozentischen Schwefelgehalts der Leber haben muss. Das von Scherer auf Cystin untersuchte Objeckt war die Leber eines an Typhus Verstorbenen, sie enthielt bestimmbare Mengen dieser Substanz. Dieser Befund wirft vorläufig einiges Licht auf die Angabe v. Bibra's, bezüglich des Schwefelsäuregehalts der Leberasche, welcher für die Leiche Typhöser durchschnittlich vorwiegt. Weitere sorgfältige Forschung nach diesem Körper auch in den übrigen Drüsen wird hoffentlich zu einiger Aufklärung über sein physiologisches Verhalten führen. — Die inkonstanten Zahlenverhältnisse, welche aus der Analyse verschiedener Thierklassen und den v. Bibra'schen Untersuchungen pathologischer Lebern resultiren, erinnern jedenfalls an eingreifende Unterschiede des Stoffumtausches, welche sich an diese Differenzen anknüpfen. Um einen physiologischen Zusammenhang in diese Wechselbeziehungen zu bringen, erlaube ich mir, auf einige täglich zu beobachtende Phänomene des animalischen Stoffwechsels aufmerksam zu machen: So darf es uns z. B. nicht wundern, wenn die Vogellebern nur geringen oder auch gar keinen Schwefelgehalt aufzeigen, indem eine Ausgleichung der Einnahme vom schwefelhaltigen Albumem durch das reichliche sekretartige Produkt seiner Metamorphose, das schwefelhaltige Keratinin in dem Gefieder der Klauen und der Haut des Muskelmagens geboten ist. Dass übrigens bloss morphotische Unterschiede zwischen Eiweiss und Hornsubstanz bestehen, beweisst schon das albuminoide chemische Verhalten der Matrix jener Gebilde. Sehr natürlich ist daher auch die Vegetationsschwäche der Horngebilde, Ausfallen der Haare und dergleichen bei krankhaft albuminöser Blutmischung (wie Typhus, Scorbut,) indem durch profuse Absonderung des unmetamorphosirten Albumens der Hornsubstanz das Ernährungsmaterial entzogen wird; in ähnlichem Verhältniss mag exzessiver Saamenverlust zur Haarbildung stehen, wie ja auch die Castration beim Ochsen und Hahn zu üppiger Haar- und Federwucherung führt.

Der Schwefelreichthum der Leber bei Typhus, Marasmus, senilis und anderen Krankheitszuständen darf uns nicht wundern, indem ja das krankhaft alterirte Albumin (resp. Schwefel) eben so gut die nächsten Eliminationswege sucht, wie andere fremdartig gewordene Stoffe und der Schwefel des Albumims bei albuminöser Diathese so unfehlbar seine Ablagerungsstätten im Organismus findet, wie das d rch chlorotische oder pyämische Blutmischung unverwendbar gewordene Hämatineisen. Und sollte nicht vielleicht gerade das von Scherer in der thyphoiden Leber entdeckte Cystin als pathologisches metamorphosirtes Eiweiss das Vehikel des verbrauchten Schwefels sein? Anders verhält sich der Schwefel bei den normalen progressiven Prozessen des Eiweisses. Es ist nicht blosse Hypothese, dass sich bei der Respiration das Albumin des Blutserums durch Oxydation in Fibrin verwandelt. Die Oxydation erstreckt sich dabei natürlich vor Allem auch auf den Schwefel, welcher, in Schwefelsäure verwandelt sich mit den in Albumin vorherrschenden kohlensauren Alkalien zu schwefelsauren Alkalien verbindet. Während nun die entbundene Kohlensäure den Normalausweg durch die Lungen sucht, fällt die Ausscheidung der gebildeten schwefelsauren Alkalien andern Sekretionsorganen anheim. Daher kein Wunder, wenn wir in Leber und Nieren statt auf Schwefel fast stets auf Schwefelsäure stossen. Sie ist grösstentheils Produkt der Fibrinbildung, bei welcher das Abumin, wie aus der chemischen Zusammensetzung hervorgeht, einen Theil Schwefel und Alkalien veliert.

Wenn ich auch aus wohlbekannten Gründen den Schwefel-Analysen für meine vorliegende Arbeit nicht so bedeutende Ausdehnung geben konnte, wie sie im Interesse der Wissenschaft zu wünschen wäre, so habe ich durch die Bestimmung *des verbrannten* Schwefels aus der Asche der Drüsen doch wenigstens vorläufig Materialsummen erzielt, welche etwaigen späteren Sonderungsanalysen für Schwefel und Schwefelsäure zu vergleichenden Anhaltsmomenten dienen können.

Was etwa unter dieser Rubrik über Schwefelsäure nicht gesagt worden ist, findet seine theilweise Ergänzung unter den Artikeln, welche über die alkalischen und erdigen Basen handeln, die an Schwefelsäure gebunden im Organismus vorkommen.

Phosphorsäure.

Die aus dem Thierkörper theils aus den Sekreten, (Harn, Horngebilde, wie Nägel, Haare, Epidermis, Klauen u. s. w.), theils aus den Organaschen selbst so reichlich zu erbeutende Phosphorsäure hat eine doppelte Erzeugungsquelle: einmal haben wir die präformirt auf nutritivem Wege eingeführten Phosphate; ausserdem aber auch den durch den Respirations- d. h. thierischen Verbrennungsakt ähnlich wie bei der Schwefelsäurebildung oxydirten Phosphor der metamorphosirten Proteinverbindungen und anderer organischen Stoffe hierhin zu rechnen.

Die Schwierigkeit eine sichere Differentialbestimmung der verschiedenen Arten der Phosphorsäure auszuführen, lässt sich aus folgendem leicht anzustellendem Versuche ermessen. Verdampft und verkohlt man sauren Harn, in welchem z. B. das Vorkommen von zweibasisch phosphorsaurem Natron $[PO^5 + ({}_2\text{NáHO})]$ nach chemischen Gesetzen wahrscheinlich ist, so verwischt sich nach dem Glühen der verkohlten Masse das Bild der Phosphate in der Weise, dass das aus dem *sauren* Salz etwa erhaltene metaphosphorsaure Salz schon in statu nascenti durch das aus verbranntem harn- und hippursaurem Natron gebildete kohlensaure Natron in pyrophosphorsaures Natron umgewandelt und nur als solches den Reagentien zugänglich gemacht wird.

Bezüglich der Aufnahme der Phosphate in den Organismus durch die Nahrungsmittel gilt im Allgemeinen das bereits bei der Schwefelsäure Gesagte, nur dass die Phosphate noch in viel mehr ausgedehntem Massstabe und in mannichfacheren und wandelbareren Modifikationen geboten werden, als die Schwefelverbindungen. Besonders reich an Phosphor ist die Nahrung der Carnivoren, wodurch denn auch das charakteristische Vorwalten der Phosphate bei den Carnivoren gegenüber dem Karbonatenreichthum der meisten Organaschen von Herbivoren bedingt ist. Die durch Zersetzung dieser Proteinstoffe im Organismus producirte Phosphorsäure reisst die Basen der im Körper stets vorräthigen kohlensauren Salze an sich und bildet damit die Phosphorsäure-Salze, welche einen grossen Theil der durch die Drüsen abgeschiedenen anorganischen Stoffe ausmachen. Die höchst variabele Menge Phosphorsäure in den verschiedenen Sekretionsorganaschen sowohl, als auch

in denselben Drüsen verschiedener Individuen ist hieraus leicht erklärlich. Die Raschheit der Stoffmetamorphose, der innere Consum phosphorhaltiger Proteinverbindungen ist zu vielen Schwankungen unterworfen, als dass man bei der Untersuchung der Drüsenaschen ein auch nur einigermassen konstantes Zahlenverhältniss für Phosphorsäure erhalten könnte. Uebrigens da die Phosphorsäure ebenso wie die Schwefelsäure als Säure durchaus keinen normal physiologischen Eingriff in die thierische Maschine thut, sondern stets nur in Verbindung mit Alkalien und Erden ihre Wirkungen entfaltet, so werde ich bei Besprechung dieser Stoffe noch manchmal Gelegenheit haben, auf die Phosphorsäure zurückzukommen. Für jetzt nur noch Einiges über die *Natur* der im Thierkörper vorhandenen Phosphorsäure-Salze.

Eines der wichtigsten und häufigsten dieser wahrhaft proteischen Salze ist das phosphorsaure Natron, welches nach den bisherigen Untersuchungsresultaten wohl nur als zweibasisches Salz im Organismus mit Bestimmtheit nachzuweisen ist. Allenfalls wäre das Vorkommen des entsprechenden sauren Salzes ($PO^5 + NaO\ _2HO$) in den *sauren* thierischen Flüssigkeiten, etwa in saurem Harn denkbar; im Blut und den anderen alkalisch reagirenden Flüssigkeiten ist seine Existenz a priori mit Sicherheit zu negiren, weil dasselbe seiner Natur nach blos in sauren Flüssigkeiten existiren kann.

Ebenso spricht schon die Theorie gegen das Vorkommen des phosphorsauren Natrons mit 3 Atomen fixer Basis im Blut, weil die konstante Entwicklung freier Kohlensäure der Bildung dieses Salzes entgegen wirkt, indem die Kohlensäure das dritte Atom Natron des lockeren dreibasischen Salzes zur Bildung von kohlensaurem Natron an sich reissen würde.

Ueberhaupt lässt sich allgemein behaupten, dass das Vorwalten der Phosphate und gleichzeitig der Kalisalze in den *sauren* (den meisten Parenchymflüssigkeiten und dem Magensaft) Säften zu finden ist, während die alkalisch reagirenden Flüssigkeiten (Chylus, Blut, die *Sekrete* der Leber, des Pancreas und der Speicheldrüse) einen bedeutenderen Gehalt von Carbonaten und Natronverbindungen ergeben.

Die Wirksamkeit der phosphorsauren Alkalien in der Thierökonomie beruht, soviel wir durch Experimente wissen, auf ihrer

Betheiligung an den Stoffwechsel vermöge ihrer lösenden Kraft. Ausserhalb des Organismus z. B. zersetzen und oxydiren sie ähnlich wie die kaustischen Alkalien die thierischen Flüssigkeiten. Im Organismus gibt ihr Vorwalten der Proteinmetamorphose eine eigenthümliche, mehr gelatinöse Richtung, während die *erdigen* Phosphate im graden Gegensatz mehr die Plastizitätsbildung vermitteln. In medikamentöser Form gereicht, unterstützen sie die Verseifung der thierischen Fette.

Die *phosphorsauren Alkalien* sind demnach als energisch *lösende* Agentien von unersetzbarer Wichtigkeit für den thierischen Stoffwechsel, weil, wie wir oben gesehen, Löslichkeit der Materie die Grundbedingung aller vegetativen wie animalischen Lebensthätigkeit ist. Ihre Wirksamkeit erstreckt sich also sowohl auf die Progressiv- als auch auf die Regressiv-Metamorphose.

Doch lässt sich auch nicht in Abrede stellen, dass die phosphors. Alkalien therapeutisch nicht selten auch entgegengesetzte Wirkungen zeigen und die Festbildungen, statt sie zu hemmen, unterstützen. Diese Wahrnehmung lässt sich aber nur machen bei lange fortgesetzter gleichzeitiger Verdauung vieler erdigen Bestandtheile; und die Wirkungsweise ist hier indirekt, gleichsam sekundär, weil die Alkali-Phosphate ganz vorzüglich die Eigenschaft besitzen, unlösliche Erdsalze in den löslichen, resorptionsfähigen Zustand überzuführen und darin zu erhalten, somit unter Aufgebung ihres direkten eigenthümlichen Einflusses auf die Lösung der organischen Substanzen, die alkalischen Erden zu ihrer physiologischen Rolle, Vermittlung der Festbildungen (Cf. alkal. Erden) qualifiziren. Auf dieses eigenthümlich täuschende Verhalten der alkal. und erdigen Phosphate ist bei therapeutischen Indicationen am Krankenbette einige Rücksicht zu nehmen.

Alkalische Erden.

Bezüglich der Formbildung der thierischen Körper stehen die alkalischen Erden zu den Alkalien in ähnlichem Gegensatz wie die Proteinsubstanzen zu den Kohlenhydraten. Die Erden sind vorwiegend passives Bildungsmaterial, während die Alkalien eine mehr aktive, bewegende, metamorphosirende Rolle zu erfüllen haben; beide Mineralgruppen, zweckmässig im Orga-

nismus vertheilt, halten den thierischen Stoffwechsel im Gleichgewicht.

Die Analysen der verschiedenen Quell- und Brunnenwässer lassen uns nicht lange in Zweifel über die Importationswege, welche den Bedarf an erdigem Material für den Thierkörper vermitteln.

Für die Knochen und Zähne sind, wie schon Eingangs erwähnt, bereits zahlreiche Forschungen über ihren Gehalt an erdigen Bestandtheilen und über die physische und chemische Verwerthbarkeit derselben für den Stoffwechsel im Allgemeinen wie speziell für die normale und pathologische Formbildung angestellt worden. Anders verhält es sich mit den weicheren Körpergebilden und den thierischen Flüssigkeiten. Hier hat der Physiologe einen ganz andern Gesichtspunkt für seine Untersuchungen festzuhalten, indem er sie hier grösten-theils auf dem Transportwege zu ihren physiologischen Bestimmungsplätzen, zu den festeren Gebilden antrifft. Und dennoch ist es für die rein wissenschaftlichen, wie für die praktischen Zweige der Medizin von unberechenbarem Nutzen, die Quantitäts- und Qualitätsverhältnisse der alkalischen Erden auch für die Weichgebilde zumal für die Drüsen zu erforschen. Letztere Organe, vermöge ihrer histologischen Struktur und der subtilen Differenzen der sie gesondert durchtränkenden Säfte von verschiedenem chemischen Verhalten und Diffusionsvermögen, ganz vorzüglich geeignet zu einem gegenseitigen Tauschverkehr zwischem den sich fortwährend begegnenden und durchdringenden Stoffen, machen schon hierdurch auf die Wichtigkeit einer genauen Kenntniss ihrer chemischen Constitution aufmerksam. Zudem ist auch den Chemico-Physiologen und Pathologen die symptomatische Bedeutung der erdigen Se- und exkretionsprodukte bei Krankheiten des thierischen Skeletts, bei Osteomalacie und andern Degenerationen mineralreicher fester Körpertheile nicht entgangen; sowie ganz vorzüglich der Causalnexus so mancher für idiopathisch gehaltener Störungen, z. B. der Gichtkonkrementbildung, der Harn-, Nieren- und Gallensteine, der krystallinischen Ablagerungen u. s. w. durch sorgsame vergleichende chemische Untersuchungen dieser erdigen Gebilde mit der jedesmaligen Verfassung des Circulationssystems und dem Gewebs- und Co-

häsionszustand der Drüsenparenchyme bald seine vollste Bestätigung finden würde. Ich erinnere hier nur an einen Bericht Mulders aus Moleschotts „Physiologie der Nahrungsmittel 1850“ wo von einer Disposition zu Knochenbrüchen die Rede ist, welche sich dadurch manifestirte, dass zu wiederholten Malen bei den Mitgliedern einer und derselben Familie fast spontane Frakturen entstanden. Dass Mangel an Erdphosphaten die einzige Ursache dieser Knochenkrankheit war, geht daraus hervor, dass diese Krankheitsanlage alsbald verschwand und die Unglücksfälle aufhörten, als die arme Haushaltung, welche fast ausschliesslich von Kartoffeln, die bekanntlich wenig anorganische Stoffe enthalten, gelebt hatte, auf Mulders Verordnung hin statt der Kartoffelnahrung Schwarzbrod und Fleischspeisen erhielt, in denen der phosphorsaure Kalk reichlich vorhanden ist.

Aehnliche günstige Erfolge berichtete Dr. Beneke von der therapeutischen Anwendung des phosphorsauren Kalks bei einigen Krankheitsformen, die grossentheils durch mangelhafte Zellenbildung bedingt sind. Er stützte seine Indikation auf die durch Liebig's und Schmitt's Untersuchungen bewiesene Nothwendigkeit des phosphorsauren Kalks zur Zellenbildung; und reichte desshalb bei skrophulöser Diathese, atonischen Geschwüren, Arthrokace, Atrophie u. s. w. innerlich phosphorsauren Kalk, den er theils durch Digestion des cornu cerv. ust. mit Phosphorsäure und nachheriges Trocknen des Präparates, theils durch Niederschlagen des Kalks aus der salzsauren Lösung mittels phosphorsauren Natrons bereitet hatte. Die Dispensationsformel war Pulver mit salch. alb. Durch diese rationelle Behandlung will Beneke in den genannten Fällen stets überraschend schnelle Verbesserung des Eiters und Vernarbung der Geschwüre mit dem hartnäckigsten Charakter erzielt haben. Beneke's Ansicht, dass auch bei Caries und verwandten Krankheiten des Skelettes obige Mittel indicirt seien, hat inzwischen durch vielfache Beobachtungen am Krankenbett ihre Bestätigung gefunden, (ich erwähne hier nur der Erfahrungen Fleterer's, welcher bereits bei mehren Frakturen von der Anwendung des phosphors. Kalks die glücklichsten Erfolge gesehen hat).

Nach diesen und ähnlichen praktischen Erfahrungen und

begründeten Theorieen brauchen wir auch für die Fragibilität des Knochengerüstes der Schwangeren und die damit in Zusammenhang stehenden Gelüste nach Kreide und erdigen Stoffen keine spezifisch krankhaft alienirte Thätigkeit des Nervensystems als Erklärungsgrund aufzustellen. Die zoochemischen Data beweisen die rein *materiellen* Ursachen dieser Gelüste ganz analog wie sich der Durst nach Wasser bei metamorphotischem erhöhtem Wasserkonsum in Fiebern und nach energischem Stoffumsatz überhaupt auf rein materielle Substrate zurückführen lässt. Das rein physikalische Phänomen der Gaseinströmung in einen luftleeren Raum, das Kiemenklaffen der Fische auf eingetrocknetem Teichboden, das Haschen der Amphibien nach der feuchten Gewitterluft und die krankhaften Gelüste der schwangeren Weiber sind nahe verwandte Erscheinungen, so gut wie die rasche Verschluckung des frisch gefallenen Regens von einem ausgedörrten Ackerboden. Bei den thierischen Organismen können wir sie im Allgemeinen bezeichnen als die Reaktion der sensibelen Sphäre gegen den Mangel an nothwendigem Material oder gegen den Zustand gehemmter weiterer Verarbeitung der rasch und einseitig verbrauchten Stoffe. Wo ein vermehrter Verbrauch an erdigem Material wie bei der Ausbildung des Fötus im schwangeren Körper auf Kosten der anorganischen Bestandtheile des mütterlichen Körpers Statt findet, ist eine directe Ergänzung dieser einseitig konsumirten Stoffe Bedürfniss, und die Befriedigung dieses Bedürfnisses ist demzufolge als Indication bei der Diätetik der Schwangerschaft stets zu respektiren.

Erwägen wir nun einerseits den prozentischen Gehalt des Knochengerüstes (über 30 % Erden auf die trockne Substanz) und der übrigen Organe an Kalk und Magnesia, andererseits den nothwendigen Bedarf an Nährungsmaterial zur Befriedigung der Sättigungskapazität des Körpers für diese Bestandtheile (Cerealien zu 0,48 % Kalkgehalt) so haben wir in der vergleichenden Analyse der Sekret- und Organaschen Fingerzeige genug, wenn es sich darum handelt, aus den Thierleichen eine physiologische Bilance abzuschliessen über die zoochemische Bedeutung und Verwerthbarkeit der fraglichen Substanzen für den thierischen Haushalt.

Man wird mir's nicht verargen, wenn ich es für jetzt un-

terlasse, statistische Zahlennotizen zur physiologischen Nutzanwendung dieser Zeilen anzufügen, weil ich in der kurzen, zur vorliegenden Untersuchung verwendbaren Zeit unmöglich soviel selbstständige Erfahrungen machen konnte, dass das gesammelte Material zu einer competenten Schlussfolgerung hätte dienen können.

Ueber die Alkalien.

Während die alkalischen Erden vorzüglich die organische Festbildung unterstützen: sind im Gegensatz zu ihnen die Alkalien unbedingt nothwendig für den Stoffwechsel durch ihre Eigenschaft, bei der Gegenwart von freiem Sauerstoff, welcher übrigens durch das arterielle Blutsystem in alle Organe reichlich übergeführt wird, Oxydationsprozesse fortwährend einzuleiten und zu unterhalten.

Diese Wahrnehmung hat denn auch die Indikationen zur therapeutischen Anwendung der Alkalien bei den Krankheiten hervorgerufen, deren Aetiologie in einer einseitig gehemmten Stoffmetamorphose su suchen ist. So z. B. gründet sich die Behandlung der Gallensteinkranken mittels alkalischer Mittel rationell auf diese Theorie, indem man von der richtigen Voraussetzung ausging diese Krankheit beruhe auf der Richtung des vegetativen Lebens zur luxuriösen Fettbildung oder auf Stockung des Fettzerlegungsgeschäftes. Diesen Missverhältnissen vermag aber neben der Diätetik nach den anerkannten Eigenschaften der Alkalien zu urtheilen, hauptsächlich der Genuss alkalischer Mittel abzuhelfen, indem durch ihre Vermittlung nicht nur die Zersetzung der Kohlenhydrate und organischen Säuren beschleunigt, sondern auch die gehemmte Fettsäurebildung wieder leicht regulirt wird.

Die prädisponirende Kraft der Alkalien bei der thierischen Oxydationsmetamorphose, durch die Oxydation und Entziehung des organisch gebundenen Schwefels der Proteinverbindungen die eiweissartigen Körper in fibrinöse zu verwandeln, haben wir bei der Besprechung des Schwefels bereits berührt.

Da übrigens die Alkalien im Organismus niemals kaustisch vorkommen, und ihre Wirkungen ohnehin auch durch die mit ihnen verbundenen Säuren wesentlich modifizirt werden, so kann hier Manches übergangen werden, was bereits bei den

einzelnen Säuren besprochen worden ist. Nur einige der hauptsächlichsten Verbindungen, in denen uns die Alkalien im thierischen Chemismus begegnen, verlangen noch eine kurze Besprechung.

So z. B.

Das zweibasich phosphorsaure Kali
(PO_5 2 KO).

Dieses Salz erhielt seinen Platz in den zoochemischen Tabellen erst nach Liebigs berühmten Analysen der Fleischflüssigkeit. Seine Nachweisung in derselben bewerkstelligte Heintz, indem er eine hinreichende Quantität Fleischflüssigkeit eines Pferdes eindampfte, nachdem er zuvor die Kreatinkrystalle entfernt hatte, den Rückstand darauf mit Alkohol vollständig auszog und das in Alkohol Unlösliche, mit Wasser vermischt, sich selbst überliess. Nach einigen Wochen hatte sich das phosphorsaure Kali mit 1 At. fixer Basis [PO_5 + (KO + HO)] in grossen quadratischen Prismen, deren Enden durch die, Flächen eines stumpfen Quadratoktäeders zugespritzt waren, abgesondert.

Doppelt kohlensaures Natron.

Die Gegenwart dieses Salzes im Blute lässt sich aprioristisch annehmen, indem die alkalische Reaktion des Blutes zumal bei der fortwährenden Erzeugung von Kohlensäure nur von kohlensaurem Natron herrühren kann; dass dieses Salz wirklich als Bicarbonat vorhanden ist, hat Lehman dadurch bewiesen, dass er das eine Atom Kohlensäure aus frisch geschlagenem Rindsblut mittels Wasserstoffgases und der Luftpumpe vollständig austrieb, und darauf durch Zusatz von Essigsäure und Barytwasser noch den an eine Basis gebundenen Theil Kohlensäure erhielt. Auch Liebig, welcher zuerst darauf hinwies, dass das kohlensaure Natron als Bicarbonat im Blut enthalten sein müsse, weil neben dem einfachen keine freie Säure bestehen könne; sowie Marchand haben bestätigende Versuche angestellt.

In der Asche der von mir untersuchten Drüsen auf die Anwesenheit von Kohlensäure zu reagiren, hielt ich mehrentheils für überflüssig, weil die Menge derselben doch jedenfalls von der Intensität der Verbrennung abhängt, somit nie

zuverlässig ist Behauptet ja selbst Enderlin, Blut-Asche mit saurer Reaktion gehabt zu haben, was immerhin möglich ist, ndem ja nach Verjagung der Kohlensäure eine Uebersättigung der Basen durch die aus dem reichlich vorhandenen Phosphor und Schwefel entstandenen Säuren denkbar ist. Doch ist damit das Vorkommen kohlensaurer Salze im Blut noch keineswegs negirt. Die Wichtigkeit des Natronbicarbonats für Respiration und Stoffwechsel lehrt uns die Physiologie.

Kalk.

Der Kalk, welcher dem Säugling als Phosphat im Casein, den Herbivoren in den Getraidearten und dem Heu, den Carnivoren in den Albuminaten reichlich geboten ist, durchwandert unausgesetzt die thierischen Organe theils um durch seine Vermittlung an organischen Stoffen Umänderungen einzuleiten (Cf. alk. Erden), theils auch um als bildsames Material verschiedene Modifikationen zu erleiden, Verbindungen einzugehen, und somit als integrirender Bestandtheil des Thierkörpers sich je nach den physiologischen Allgemein- oder Lokalbedürfnissen bald in löslicher Form mit dem Strom der thierischen Nährflüssigkeiten, Chylus, Blut, Lymphe fortzubewegen bald als Organtheil, wie vorzüglich in Knochen und Zähne abzulagern, bald als depuratives Produkt des thierischen Stoffumsatzes in den sauren Sekretflüssigkeiten (Harn, Schweiss) gelöst, sich wieder aus dem Lebenskreise, dem er gedient, zu entfernen. Da das Hauptsächlichste über den Kalk schon bei den Phosphaten behandelt worden ist, wollen wir hier nur noch Folgendes beifügen.

Der kohlensaure Kalk ist die Form in welcher besonders bei Pflanzenfressern die in organischer Verbindungen in den Körper aufgenommene und in ihm cursirende Kalkerde im Harn ausgeschieden wird. Da er beim Erhitzen mit kohlens. Talkerde gemengt niederfällt, so lässt sich schliessen, dass er durch freie Kohlensäure in Lösung erhalten wird.

Da bei zoochemischen Aschenanalysen die kohlensaure alkalischen Erden sehr häufig mit Erdphosphaten gemengt vorkommen, so hat man in einem solchen Falle nach den Gesetzen der chem. Verwandtschaft die Phosphorsäure vorerst dem Kalk, die Kohlensäure der Magnesia anzurechnen, indem

die Magnesia in der That bei Abwesenheit von Ammoniak viel geringere chemische Verwandtschaft zur Phosphorsäure zeigt als der Kalk. Denn fällt man z. B. eine Lösung von gleichen Theilen Chlorkalcium und Chlormagnesium mit so wenig phosphors. Natron, dass keine der Erden vollständig gesättigt werden kann, so sinkt nur phosphorsaurer Kalk nieder. Diess ist sehr zu berücksichtigen bei der Vertheilung der aus zoochemischen Analysen erhaltenen Säuren an die Basen nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft.

Magnesia.

Die chemische Untersuchungen über die physiologische Rolle der Magnesia, so unwichtig sie bisher geschienen, möchte doch einer sorgfältigen Beachtung werth sein, wenn man das unter einzelnen Bedingungen vorwaltende Auftauchen dieser alkalischen Erde in dem thierischen Organismus berücksichtigt. Der Magnesia allein ist wohl kein mechanischer Dienst im Thierkörper zuzutrauen. Ihre normal physiologische Wirksamkeit beschränkt sich wohl auf eine ähnliche Unterstützung des Kalks, wie wir es vom Mangan gegenüber dem Eisen erörtern werden. Sowohl wegen ihres allgemeinen chemischen Verhaltens als wegen ihrer speziellen Attraktionsneigung zu der ihr verwandten Kalkerde zeigt ihr Auftreten allenthalben im Thierkörper entschiedene Aehnlichkeit mit dem Vorkommen des Mangans, zu welchem das Eisen eine ähnliche Patronatsstellung einnimmt, wie der Kalk zur Magnesia. Auch die Neigung zur Ablagerung, wie wir sie beim Mangan in der Leber resp. Galle finden werden, spricht sich, wenn auch allotopisch, bei der Magnesia durch Bildung von Harn- und Bezoarsteinen aus, welche letztere oft ausschliesslich, zumal bei Pferden, aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und 3basisch phosphorsaurer Magnesia bestehen. Diese Parallele zwischen beiden Mineralien, des Mangnan und der Magnesia, mag im thierischen Körper ausser der Lokalisirungsunterschiede, hauptsächlich dadurch auseinander gehen, dass die Magnesiasalze an der Grenzscheide zwischen physiologischem Verhalten und Abnormitäten, sowie als ausgesprochne pathologische Concretionen viel häufiger selbstständig abgelagert vorkommen, als die Mangansalze. So sollen ja nach Grange's entschiedener

Ansicht die Magnesiasalze durch ihr Vorwalten in Speisen und Getränken die nächste und unmittelbare Veranlassung zur Kropfbildung geben. Er will gefunden haben, dass in den Alpen das Struma in allen den Ortschaften zu Hause sei, welche einen talkerdereichen Boden kultiviren und benutzen, wogegen man auffallender Weise auf den ausschliesslich kreidigen Kalkstein z. B. auf der obern Formation des Jurakalks den Kropf vergebens suchen würde. Nebenbei gesagt, will Grange den Kropf durch diätetischen Genuss von Jodnatrium statt Kochsalzes geheilt haben.

Die chemischen Untersuchungen, welche ich mit der Thyreoidea angestellt habe, sprechen nicht für die ausschliessliche Giltigkeit der physiologischen Schlüsse, die man etwa aus diesen Angaben ziehen möchte; denn, wie aus der Zusammenstellung der Ergebnisse ersichtlich ist, weicht die anorganische Constitution der hypertrophirten Thyreoidea in Bezug auf Talkerdegehalt unmerklich von der normalen Drüse ab. Im Gegentheil finden wir auffallender Weise das Struma verhältnissmässig noch etwas ärmer an Salzgehalt überhaupt, als die normale Drüse. Dieser Befund könnte überraschen, wenn nicht die Hypertrophie der Thyreoidea durch rein bindegewebige Entartung bedingt gewesen wäre. Bekanntlich hinterlassen nämlich rein *faserstoffige* pathologische Gebilde, während ihrer Metamorphosen mit weniger anorganischen Rückstand, als die sogenannte *plastische* Lymphe (Exsudatfaserstoff), das Produkt entzündlicher Exsudation, wie ja überhaupt die Proteinverbindungen sich hauptsächlich durch den ihre Löslichkeit resp. Cohäsionszustand regulirenden Salzgehalt unterscheiden.

Das überwiegende Vorkommen der Magnesiasalze im Harn resp. der Nierensubstanz ist dadurch erklärlich, dass ihre Resorption fast ausschliesslich im Magen adäquat der wenig konzentrirten Flüssigkeiten wie Wasser u. s. w. bethätigt wird, demnach weniger mit dem Material des langsameren Stoffumsatzes in Berührung tritt. Das Vorkommen fertig gebildeter Tripelkrystalle in der Nierensubstanz würde für die bestrittene Möglichkeit der krankhaften Zersetzung des Harnstoffes in den Nieren sprechen, indem sich durch die Bildung von Ammoniak allein diese Tripelphosphate ausscheiden konnten.

Wäre übrigens die Thierökonomie im Stande, die in den Nahrungsmitteln, vorzüglich den Cerealien gebotene Magnesia viel kleiner ausfallen. Allein die im Magen wegen der vorherrschenden Säuren allenfalls noch ungehemmte Absorption der Magnesiasalze erfährt hinter dem Pylorus eine plötzliche derartige Störung, dass man an eine fernere Aufnahme in den Organismus aus chemischen Gründen zweifeln muss. Das störende Moment liegt in dem chemischen Verhalten der Magnesia selbst, welche mit Alkalisalzen unlösliche Krystalle von Tripelsalzen bildet. Bei dem Vorwalten der Alkalien in den Darmsekreten liegt demnach die Resorptionshemmung der Magnesiasalze auf der Hand, was sich am deutlichsten bei den pathologischen Exzessen der Alkalessenz bewährt, z. B. bei Abdominaltyphus, in welchem das entschiedene und häufige Auftreten der charakteristischen Magnesiakryställchen mit der Intensität der alkalischen Reaktion der Darm- und Geschwürsekrete Hand in Hand geht, so zwar, dass man oft ohne Mikroskop die schichtweise Auflagerung dieser Krystallhäufchen auf den excoriirten Darmhäuten beobachten kann.

Ob die chemisch physiologische Einrichtung des Verdauungsapparates bei den Herbivoren zur Resorption der Magnesiasalze geeigneter ist, oder ob die reichlichere Zufuhr dieses Minerals allein schon auch eine vermehrte Aufnahme zur Folge hat, oder ob beide Momente an dem Ueberführungsprozess gleichen Theil haben, ist noch zu untersuchen. Für jetzt kann ich nur die Thatsache anführen, dass in sämmtlichen Drüsen der untersuchten Herbivoren verhältnissmässig stärkerer Magnesiagehalt vorhanden ist, als in denen der Omni- und Carnivoren. — Die Verbindungen, in denen die Magnesia im Organismus vorkommt, kann äusserst mannigfaltiger Natur sein. Wiewohl man dieselbe bei ihrer quantitativen Bestimmung bei gleichzeitiger Gegenwart von Phosphorsäure stets als basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhält, so lässt sich doch das Vorhandensein eines fertigen phosphorsauren Magnesiasalzes in der ursprünglichen frischen Substanz nur dann mit Gewissheit annehmen, wenn (wie v. Bibra und Schlossberger gezeigt haben) die gefundene Menge Kohlensäure zur Sättigung der Magnesia nicht hinreicht.

Zwar führt schon die Ausscheidung von Tripelphosphaten,

velche man beim Verwesungsprozess organischer Theile unter lem Mikroskope so genau selbst bei den geringsten Spuren von Magnesia beobachten kann, zu der Wahrscheinlichkeit, dass lie Magnesia als lösliches phosphorsaures Salz in der Substanz vorhanden war. Allein diese Erscheinung ist kein stichhaltiger Beweis, indem durch den Verwesungsprozess die an Alkalien gebundene Phosphorsäure zum Theil an die alkalischen Erden tritt, und ausserdem auch der aus den Proteinverbindungen sich entwickelnde Phosphor- und Schwefelwasserstoff und noch viele andere Momente die Austreibung der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen unterstützen können. Ob ibrigens das zwei- oder dreibasische Salz vorkommt, lässt sich weder aus der Aschenanalyse, noch auch aus der Untersuchung der frischen Substanz erkennen. Vorherrschend ist aber edenfalls das in Wasser ziemlich lösliche zweibasische Salz usser in den Organen, welche sich durch steinharte Festigkeit auszeichnen (Zähnen), wo sie nur als schwer lösliches lreibasisches Salz im Stande ist, den oft mit ihr in Berührung kommenden lösenden Agentien zu widerstehen.

Die Einführung und das normale Vorkommen der Magnesia ls organischsaures und die Verwandlung desselben durch den Respirationsakt in kohlensaures Salz ist wohl ausser allem Zweifel. Abgesehen davon, dass Blei die neutrale kohlensaure Magnesia in Leberkonkrementen und in menschlichen Harnsteinen nachgewiesen; ferner Lassaigne dasselbe in Harnsteinen von Pferden, Ochsen und Kühen, Wackenroder in lem eines Pferdes gefunden hat, ist die Möglichkeit ihres Gelöstseins in der thierischen Flüssigkeit leicht begreiflich, indem a aller Orten im Kreislauf soviel Kohlenstoff verbrannt wird lass der der Lungensekretion entgehende Theil der freien Kohlensäure immer noch hinreicht, eine bedeutende Quantität neutraler kohlensauren Magnesia gelöst zu erhalten. Dass nun die freie Kohlensäure wirklich das lösende Medium für dieses Salz ist, ergibt sich aus dem Experiment, dass beim Kochen des Harns der Herbivoren oder beim Versetzen desselben mit Salzsäure durch die Tilgung der freien Kohlensäure das neutrale kohlensaure Kalk- und Magnesiasalz zu Boden sinken.

Eisen.

Der längst konstatirte Eisenreichthum sämmtlicher thieri-

schen Gewebe beweist schon die hohe physiologische Bedeutung dieses Metalls. Weniger erforscht ist bis jetzt die Vertheilung des Eisens in den einzelnen Organen und Organsystemen. Und dennoch scheint eine exakte Analyse der Körpergebilde auf Eisen mit besonderer Rücksicht auf deren normale und pathologische funktionelle Bedeutung ganz vorzüglich geeignet, über viele und wichtige Vorgänge zoochemischer Natur im thierischen Haushalt ein helleres Licht zu werfen. So könnte z. B. vielleicht die vielbesprochene Blutbildungsfrage sowie die damit zusammenhängende von der Metamorphose der weissen und rothen Blutkörperchen durch die völlige Kenntniss der Eisenfunktionen endlich ihre theilweise Erledigung finden. In dieser Hinsicht verdienen ganz besonders die Verhältnisse des Eisengehalts, welche zwischen Milz- und Leberasche obwalten, ein gründliches Studium zur physiologischen Verwerthung.

Wenn sich uns auch das Eisen bei seiner Fällung nach der gewöhnlichen Methode als phosphorsaures Salz präsentirt sowohl in den Organaschen der Herbivoren wie der Carnivoren, so spricht doch Vieles gegen die Annahme dieser präformirten Verbindung im Blut und in den Drüsen. Zwar lässt sich nicht wohl denken, dass dieses Metall bei seiner bekannten starken Verwandtschaft zum Sauerstoff, selbst in seiner Verbindung mit organischen Radikalen als regulinisches Element zugegen sei, viel wahrscheinlicher ist sein Vorkommen in einem mehr oder weniger durch Oxydation alterirten Zustande. Auch lässt sich wohl nicht in Abrede stellen, dass die durch Medikamente auch selbst auf gewöhnlichem, alimentären Wege in den Kreislauf übergehenden Eisenverbindungen, wie milchsaures, pflanzen- und phosphorsaures Eisen, ihre chemische Constitution noch geraume Zeit nach Umständen in den thierischen Flüssigkeiten beibehalten können; allein die eigentlich physiologische Form für das Eisen der Organe kann doch nicht wohl das lösliche phosphorsaure Salz sein, indem das constatirte gleichzeitige Vorkommen des phosphorsauren Natrons in fast sämmtlichen thierischen Flüssigkeiten, namentlich Blut, Galle, Milch, durch die zersetzende doppelte Wahlverwandtschaft diese phosphorsaure Salzform des Eisens alsbald vernichten würde.

Die Einführung des Eisens in den thierischen Organismus t höchst vielfältig sowohl bezüglich der Form als des lösen-en Mediums. Nach direkten Versuchen wissen wir, dass die-s Metall im Magen als lösliches Haloidsalz vorhanden ist; isserdem enthalten aber auch die Pflanzen und Thierprotein-rbindungen stets Eisen in bestimmten Verhältnissen, und so ringt denn auch jedenfalls eine nicht geringere Quantität esselben als lösliches Albuminat (lösliches Albumin verbindet ch mit Eisen in dem Verhältniss wie 100 : 5) durch die auf-ugenden Gefässwände in den Körper ein. Die weiteren Um-andlungen des circulirenden Eisens sind noch wenig erforscht. eber die Constitution seiner eigenthümlichen räthselhaften erbindungsform im Farbstoff des Blutes ist unsäglich viel hon experimentirt und theoretisirt worden. Zu einer reellen eurtheilung der meisten dieser Theorieen fehlt uns bis jetzt och leider jeder auf exakte Naturforschung gegründete An-altspunkt. Man sprach schon Vieles über eine Art Rhodan-asserstoffverbindung, die sich während der thierischen Oxy-ation bildete und auf das Eisen unter Erzeugung der eigen-ümlichen Blutfarbe reagire. Die dahin bezüglichen Experi-ente unter dem Mikroskope bei verschiedenen Temperatur-raden zur Hervorbringung von Hämatoidinkrystallen verfehl-n alle ihren Zweck, und der im Speichel nachgewiesene Rho-anwasserstoff konnte also nicht als blos überflüssig, durch n Mangel an freiem Eisen als solcher isolirt dastehender un-bundener Bestandtheil des Blutfarbstoffs bezeichnet werden.

Uebrigens haben wir an die Stelle der vielen negirten Hy-thesen über die Funktionsweise des Eisens (Oxydation und esoxydation) immer noch keine neuen begründeten Thatsachen tzen können.

Alle die erwähnten Eisenverbindungen treten nach ihrem eils physiologischen Verbrauch, theils zufälligem nutz-sen Lauf durch die Organe in den Se- und Exkreten als in anorganische oder auch als organisch saure Salze aus m Körper aus. Auf einer Uebergangsstufe zu dieser re-essiven Zerlegung der schon in der Thierökonomie verwer-eten organischen Eisenverbindungen stehen wahrscheinlich e von Scherer in der Milz entdeckten kohlenreichen Farb-offe, sowie das muthmasslich an Essigsäure und Milzsäure

gebundene Eisen und der ebenfalls von Scherer gefundene eiweissartige eisenreiche Stoff, dem derselbe eine enge Beziehung zum Hämatin zu geben geneigt ist. Ueber den aus den Untersuchungen Scherer's hervorgehenden im Verhältniss zu allen übrigen Parenchymflüssigkeiten unvergleichlichen Reichthum der Milz an freiem Eisen bei gleichzeitigem Vorkommen des an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr reichen, an Stickstoff armen Körpers, des Leucin, bemerkt Scherer, dass dadurch Kölliker's Annahme, die rothen Blutzellen gingen in der Milz zu Grunde, wahrscheinlich gemacht werde. Während jedoch das in der Milz in den genannten Verhältnissen vorhandene Eisen immer noch eine neue Funktion übernehmen, nämlich zur Neubildung von farblosen Blutzellen dienen kann, somit eine ähnliche Stellung zum Stoffwechsel einnehmen würde, wie das zweifach verwerthbare Pfortaderblut; lässt sich von dem durch die Nieren abgeschiedenen salzsauren und phosphorsauren Eisen mit Sicherheit behaupten, dass sie rein depurative Bedeutung haben. Sorgfältige und umfassende vergleichende Erörterungen über das Eisen der Milz und der Nieren wären im Interesse der Physiologie sehr zu wünschen. — Die zoochemischen Vorgänge im Körper bei Bildung der Endprodukte organischer Eisenverbindungen sind ziemlich einfach und einleuchtend bei den essigsauren und milchsauren Eisensalzen, welche wir in den Sekreten finden; eigenthümlicher mag dagegen die Bildung von Eisenchlorid im Blute von Statten gehen. Erklärlich scheint mir dieselbe durch die Wechselbeziehungen, welche zwischen Albumin und Fibrin einerseits, und dem Hämatin andererseits obwalten. Während nämlich die Chloralkalien bekanntlich jene Blutstoffe in Lösung erhalten, bewirken sie für das Hämatin das gerade Gegentheil, indem sie hier die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Hämatineisen beschränken, wodurch der Bestand des Hämatins natürlich mehr geschützt ist. Wenn nun bei der Zersetzung des schwefelhaltigen Albumens (vrgl. Schwefelsäure) der oxydirte Schwefel sich mit den zerlegten Chloralkalien des Blutes zu schwefelsauren Alkalien verbindet, kann der frei gewordene Chlorwasserstoff einen unbeschränkten Einfluss auf das eisenhaltige Hämatin ausüben und vermag dasselbe vielleicht durch Verbindung mit dem Hämatineisen zu lösen.

Wir sehen auf solche Weise durch Vermittlung der anorganischen Stoffe, des Schwefels, der Alkalien, des Chlors und Eisens gleichzeitig zwei extreme physiologische Prozesse eingeleitet und durchgeführt werden, auf der einen Seite Inspissation durch Oxydation des Albumens, auf der anderen Verflüssigung durch Umwandlung und Entziehung des Bluteisens.

Im Zusammenhang mit diesen Vorgängen steht eine schon ängst bekannte, allein bezüglich des kausalen Zusammenhanges noch nicht hinlänglich gewürdigte Thatsache. Man will ıämlich beobachtet haben, dass bei Zunahme von Wasser und Salzen eine Verminderung der Blutkörperchen eintrete. Sollte ›s nicht vielmehr manchmal umgekehrt heissen müssen: Bei Verminderung der Blutscheiben id est des Eisens tritt Vermehrung von Wasser und Salzen ein? Sobald nämlich die Menge der Blutscheiben zu gering ist, bei der Umwandlung les venösen Blutes in arterielles, den durch die Lungen resbirirten Sauerstoff chemisch zu binden, fällt das Albumen der vermehrten Einwirkung dieses oxydirenden Elementes anheim ınd muss bei gleichzeitiger Bildung von Faserstoff eine grössere Menge anorganischer Bestandtheile, welche dadurch in binäre Verbindungen zerlegt werden, abgeben, somit den Gehalt ın anorganischen *Salzen,* nicht aber an anorganischen Bestandtheilen überhaupt vermehren. Nur so erklären sich die Angaben Nasse's, welcher bei der Untersuchung von Thierblut durchgängig gefunden hat, dass die Menge der Alkalien m Serum in gradem Verhältnisse stehe zur Menge des Fibrins m Blut. Ebenso ist die Vermehrung des Wassers im Blut bei den auf den so eben genannten Missverhältnissen beruhenden anämischen, vorzüglich aber durch Eisenmangel bedingen und charakterisirten Zuständen nicht absolut, sondern, so ange wenigstens keine consekutiv hydrämischen krankhaften Erscheinungen hinzutreten, nur relativ gegenüber der allgemeinen Cohäsionsveränderung des Blutgewebes. Der Vorgang st hier wesentlich derselbe wie bei der ausserhalb des Organismus künstlich bewirkten Coagulation des Albumens thierischer Flüssigkeiten: Vermehrung der Consistenz dieses Stoffes mit gleichzeitiger Abscheidung des flüssigen Mediums. — In Einklang mit den eben genannten Erscheinungen stehen die vitalen Störungen bei den durch diese Prozesse hervor-

gerufenen Krankheitsformen, wie z. B. bei Chlorose, Hydraemie, Scrophulosis, Tuberculosis; auf der einen Seite centrale Wasserergiessungen in die Körperhöhlen und peripherische in das Unterhauszellgewebe, auf der andern Seite Neigung zu Trombusbildung, Faserstoffgerinnungen, plastischen Wucherungen und Ablagerung von Proteinverbindungen, wozu freilich auch die gesunkene Energie des Gefässsystems und die Laxität der Venenwände das Ihrige beitragen mögen.

Dass der Eisenmangel im Blute wirklich nicht bloss Folgezustand sondern vielmehr Ursache aller dieser Krankheitssymptome ist, beweisen einmal die chemisch-pathologischen Befunde besonders des Blutes und der drüsigen Organe, dann spricht aber auch und zwar hauptsächlich dafür der günstige Einfluss der Eisenpräparate, welche als Medikamente gegen die erwähnten Krankheitsformen verabreicht werden. Die günstige Wirkung derselben liesse sich folgender Weise erklären. Das in den Blutstrom etwa therapeutisch eingeführte Eisen zieht nämlich als eine Art Sauerstoffableiter den durch die Lungen eingeathmeten Sauerstoff dergestalt an sich, dass dadurch die Zahl der Blutscheiben vermehrt (Hämatinbildung) und zugleich, wie aus den Beobachtungen Andral's und Gavarret's zu resultiren ist, das Albumen vor der fibrinbildenden, das Fett vor der schmelzenden, verseifenden Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird.

Ohne mich für jetzt auf das unerquickliche Studium und auf eine monographische Beschreibung der Rollen einzulassen, welche das Eisen im Hämatin und den verwandten normalen pathologischen Farbstoffen einnimmt, erwähne ich im Vorbeigehen noch der exakten Experimente und klassischen Arbeiten Virchow's über dieses Thema, sowie der verdienstvollen Untersuchungen Mulder's, Scherer's, Sanson's und Lecanu's; und gehe schliesslich über zu einigen Eigenthümlichkeiten im Verhalten des Eisens bei seiner Analyse.

In fast allen Drüsenaschen fand ich im wässerigen Auszug, mochte er nun der bloss verkohlten Masse oder der weiss gebrannten Asche entzogen sein, stets eine mehr weniger bedeutende Menge Eisen, welches sich zuerst dadurch verrieth, dass nach dem Abdampfen die eingetrockneten Ring der Substanz gegen die weisse Lasur der Porzelanschälche

auffallend rostfarbigen abstachen. Ich hielt die gefärbte Substanz anfänglich für unvollständig verbrannte organische Stoffe, glühte desshalb den abgedampften wässerigen Auszug heftig durch, ohne jedoch die rothe Färbung zum Verschwinden zu bringen; doch hatte mittlerweile durch dieses starke Glühen das Eisen seine Löslichkeit in Wasser verloren. In Salpetersäure gelöst gab es deutlich alle Reaktionen der Eisenoxydsalze. Durch diese Erscheinung aufmerksam gemacht, prüfte ich in der Folge jeden Wasserauszug auf Eisen. Merkwürdiger Weise reagirte dasselbe in der meist neutralen oder doch nur schwach alkalischen Flüssigkeit weder auf Ferrocyankalium noch auf Rhodankalium. Sobald ich jedoch die mit diesen Reagentien versetzte Lösung zum Zweck der Kieselsäureabscheidung mit Salpetersäure ansäuerte, trat die Eisenreaktion vollständig hervor. Durch diese Wahrnehmung liess ich mich einige Male veranlassen, das Eisen direkt mit Schwefelammonium zu fällen, nachdem ich zuvor die Flüssigkeit etwas angesäuert und wieder neutralisirt hatte. Die entstehende grüne Färbung brachte mich auf die Vermuthung, ein Mangansalz sei in dem Auszug maskirt vorhanden, was sich jedoch nur selten bestätigte. — Als endlich in der angesäuerten Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff sich eine deutlich rothe Färbung zeigte, eine gewiss ungewöhnliche Erscheinung bei Eisensalzen, dachte ich an die Möglichkeit einer Cyanverbindung des Eisens um so mehr, da sich kein Schwefel auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder auch als Niederschlag dabei abzuscheiden schien. Dass die Entstehung solcher Cyanverbindungen vorkommen kann und auch in der That vorkömmt, geht aus Liebig's Erfahrung hervor, dass sich beim Glühen der abgedampften Fleischflüssigkeit Cyansaures Kali und Cyankalium bildeten. Allein wir brauchen ja nicht ausschliesslich *eine* Verbindungsart für diese lösliche Modifikation des Eisens anzunehmen. Bei stickstoffarmen Substanzen und bei solchen Organstoffen, welche reichlich Phosphorsäure liefern, die ohnehin die Bildung von Cyanverbindungen beim Glühen hindern würde, müssen und können wir zu einer andern Erklärung Zuflucht nehmen.

Nach Persoz (Annal. d. Chem. u. Pharmac. Bd. 60 p. 163) gibt es eine Art Eisenalaun, welcher durch Zusammen-

glühen mit phosphorsauren Alkalien gebildet wird, sowohl aus phosphorsauren Eisenoxydsalzen als auch aus blossem Eisenoxyd. Diese in Wasser löslichen Eisenalaune zeigen auch in ihrem chemischen Verhalten so deutlich die oben berührten Eigenschaften, dass wir der Annahme von Cyanverbindungen zur Erklärung des abweichenden Verhaltens des in Wasser löslichen Eisensalzes leicht entbehren können; denn weder findet nach Persoz auf Zusatz von Schwefelwasserstoff eine theilweise Reduktion des Oxydes statt, wie das doch bei den einfachen Eisensalzen stets der Fall ist; noch bringt Schwefelammonium in der alkalischen Lösung einen Niederschlag von Schwefeleisen hervor. V. Bibra, welchem bei zoochemischen Aschenuntersuchungen wohl zum ersten Male dieses Verhalten des Eisens aufgestossen ist, macht auf dasselbe aufmerksam und ist ebenfalls nach Persoz der Ansicht, dass das Eisen als Oxydul mit einer Phosphorsäure und einem alkalischen Phosphate verbunden, dieses ungewöhnliche Verhalten zeige. Merkwürdig ist noch, wie v. Bibra angibt, dass weder schwefelsaure Alkalien noch auch Chlornatrium die Eigenschaft besitzen, mit den Oxyden des Eisens und Kupfers längere Zeit geglüht, solche *lösliche* Doppelsalze zu bilden. Auch das Zusammenbringen dieser Oxyde mit phosphorsaurem Natron auf *nassem* Wege, sei es nun dass dieses in concentrirter oder verdünnter Lösung angewendet werde, dass es bei kochender oder kalter Temperatur einwirke, hat keinen Einfluss auf die Löslichkeitsverhältnisse der genannten Metalle, so dass demnach die durch das Glühen der phosphorsäurehaltigen Asche gegebenen Bedingungen zur Bildung eines *löslichen* Doppelsalzes auch die einzigen sind. Gegen die Annahme, in der eisenhaltigen Lösung sei dieses Metall als eisensaures Salz enthalten, welches allerdings in Wasser löslich ist, spricht schon der Umstand, dass die unverbrannte Kohle durch ihre Reduktionskraft die allenfalsige Hyperoxydationsneigung des Eisens neutralisiren würde. Möglicherweise hätte Eisensäure in denjenigen Wasserauszügen enthalten sein können, welche ich aus der mit salpetersaurem Kali längere Zeit zusammengeschmolzenen Asche ausgezogen habe, weil hiebei einerseits die Bedingungen zur Bildung von Eisensäure geboten waren, andererseits aber auch die wässrige

Lösung selbst die charakteristische röthliche Färbung der Eisensäurelösungen besass, während dagegen die eisenhaltigen Wasserauszüge, in denen aus den oben aufgezählten Gründen der Eisenalaun angenommen werden musste, in der Regel völlig farblos waren.

Mangan.

Wenn man auch Millon's Angabe, dass im Blute das Mangan $^1/_{10}$ der Asche bilde, ja, dass die Blutasche sogar 14,0 $^0/_0$ Mangan enthalte, mit einem eingeklammerten Fragezeichen zu begleiten pflegt, so habe ich mich doch bei meinen Analysen der Drüsenaschen von dem fast konstanten Vorkommen desselben in den Sekretionsapparaten hinlänglich überzeugen können. Den Prozentgehalt wage ich jedoch nicht für alle Fälle apodiktisch anzugeben, weil häufig, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, die homöopatisch kleine Menge desselben eine direkte Wägung nicht verstattete, und das Mangan daher nur annäherungsweise bestimmt werden konnte. Trotzdem geht aus den Untersuchungsresultaten mit Gewissheit hervor, dass der proportionale Gehalt an Mangan im Vergleich zum Eisen zwischen Leber- und Milzasche gewaltig differirt, und zwar derart, dass die Leber, in welcher sich ein relativ niedriges Maximum an Eisen nachweisen lässt, doch durchschnittlich unverhältnissmässig hohe Gewichtszahlen für Mangan beansprucht, während die eisenreichere Milz nur bescheidene Spuren Mangan ergibt Weil man nun von jeher gewohnt ist, das Mangan als getreuen Begleiter des Eisens in fast allen seinen Modifikationen anzutreffen, so könnte die angeführte, auf den ersten Blick vielleicht frappirende Thatsache geeignet erscheinen, die Gründlichkeit meiner Arbeit zu verdächtigen, wenn nicht wiederholte Reaktionen übereinstimmende Fakta ergeben hätten.

Woher nun, wenn anders meine Angaben durch fernere Untersuchungen statistische Bestätigung erhalten — im Organismus diese scheinbare Abweichung von einem ausserhalb desselben so allgemein durchgreifenden Naturgesetz? Von einer absoluten Vermehrung des Mangans durch vermehrte Resorption dieses Metalls zwischen Milz und Leber durch das Pfortadergebiet oder direkt durch die Leberarterien kann wohl

keine Rede sein, indem ja selbst diese Zufuhr nur dem Eisen adäquat stattfinden könnte; ebenso wenig ist es nach bisher bekannten physiologischen Gesetzen wahrscheinlich, dass mitten im Kreislauf eine theilweise Substitution des etwa abgenützten Eisens durch das Mangan in den Blutkörperchen überhaupt oder gar in den Hämatoidinkrystallen stattfinde; eine Hypothese, welche, falls ich nicht irre, wenn auch nicht behauptet, so doch muthmasslich angenommen worden ist, wiewohl es meines Wissens bisher noch Niemanden gelang, das Mangan als Element in Verbindung mit organischen Radikalen ähnlich wie das Eisen im Blutroth nachzuweisen. Doch *das* ist denkbar und entbehrt auch der theoretischen Begründung nicht, dass durch eine Art Filtrationsvorgang das Mangan als Filtrat in der Lebersubstanz sich anhäuft, und gleichsam als fremder Körper durch die Gallengänge fortgedrängt wird, um als Exkretionsbestandtheil der secernirten Galle wieder aus dem Organismus entfernt zu werden.

Dieser Behauptung könnte ich einen Fall von analogem Vorgang im Tractus intestinalis zur Seite stellen, den mir mein verehrtester Lehrer Prof. Dr. Scherer mündlich mitgetheilt hat. Es wurde ihm nämlich vom Hofr. Dr. Marcus der Harn eines an Colica saturnina im Juliusspitale darniederliegenden Mannes zur chemischen Analyse überschickt. Er fand darin keine Spur von Blei, wohl aber deutliche nachweisbare Spuren von Chrom, wahrscheinlich als Chromoxyd zugegen; aus den Exkrementen desselben Patienten wurde gleichzeitig eine entsprechende Quantität Blei gewonnen, so dass für Scherer die Vermuthung nahe lag, die Bleiintoxikation sei von einer im Darme erfolgten Zersetzung eines Bleipräparates begleitet gewesen. Diese durch die analytischen Belege bestätigte Vermuthung stimmte mit der nachher angestellten genauen Anamnese des Kranken überein, welche ergab, dass der Patient, ein Tünchner, lange Zeit hindurch ausschliesslich Chromgelb gerieben und mit Chromgelb gearbeitet hatte. Bei diesem Falle von Bleiintoxikation war sicherlich das Chrom schon durch die Magensäure vom Blei getrennt und absorbirt worden, und die Absonderung desselben durch die Nieren wurde wohl erst durch die Alkaleszenz des Inhalts der Harnkanälchen veranlasst, welche das Chromoxyd in einen minder löslichen Zu-

stand überführte, während dagegen das Blei, als minder löslich in der Magensäure, in so kurzer Zeit noch keine Aufnahme in den Kreislauf gefunden hatte oder wenigstens noch nicht zu den Sekretionsorganen hatte gelangen können. Wäre durch lethalen Ausgang der Krankheit Gelegenheit zur Obduktion geboten worden, so würden Nieren, Galle und Leber wohl einen ähnlichen Befund gegeben haben wie der Harn.

Wenn durch dieses authentische Faktum die energische analytische Einwirkung der Sekretions- und Parenchymflüssigkeiten auf die dem Verdauungsapparate übergebenen Substanzen zur Evidenz nachgewiesen ist, so habe ich Anhaltspunkt genug für die Hypothese, dass die Abscheidung des Mangans vom Eisen im Blute durch die entschieden sauer reagirende Parenchymflüssigkeit der Leber eingeleitet wird, welche bei einem Temperaturgrade des Körpers sogar ausserhalb des Organismus Mangansalze zu lösen vermag. Um so leichter wird also diese Säure die an dem Bluteisen haftenden, ursprünglich löslichen, durch einen funktionellen oder chemischen Vorgang, vielleicht durch blosse alkalische Blutreaktion weniger löslich gewordenen Manganmoleküle wieder in den löslichen Zustand überführen und so zur Imbibition disponiren können. Dass im weiteren Fortbewegen dieser in das Parenchym gleichsam durchfiltrirten Manganlösung eine Exdosmose derselben aus den Acinusräumen in die Verzweigungen der alkalisch gefüllten Gallengänge mit gleichzeitigem Niederschlagen des durch die Alkaleszenz unlöslich werdenden Mangansalzes stattfinden kann, dafür spricht das chemische Verhalten der verschiedenen organischen Flüssigkeiten. In wiefern der Elastizitätsköeffizient der verschiedenen Gefässwände in der Leber, der Seitendruck des Blutes auf die Wände der Kapillaren, die Heftigkeit des Blutstromes und andre physikalische und chemische Verhältnisse sich an diese und ähnliche Diffusionsprozesse betheiligen, lässt sich freilich nach dem jetzigen Standpunkte der Physiologie noch nicht mit mathematischer Genauigkeit anführen. Einen ferneren Anhaltspunkt für meine Ansicht glaube ich auch in dem Ausspruche Scherer's zu finden, dass der Uebergang von Erdphosphaten in die mit Wasser ausgekochte Fleischflüssigkeit nicht nur auf der Gegenwart der phosphorsauren Alkalien son-

dern wohl auch auf der freien Säure der Muskelflüssigkeit beruhe.

Wenn die oben ausgesprochene Hypothese von dem Verhalten des Mangans im Organismus plausibel ist, so fällt auch der Grund weg, mit Heintz die Angabe Blei's in Zweifel zu ziehen, welcher aus einem eisenfreien menschlichen Gallensteine 3 p.C. Manganoxydoxydul dargestellt haben will. Wohl mag in Blei's Angabe die gänzliche Abwesenheit von Eisen etwas auffallend erscheinen. Allein einerseits ist das Eisen bei seinem Vorwalten im Organismus in seinen normalen Verbindungsformen grösstentheils in so inniger Verbindung mit organischen Elementartheilen vorhanden, andrerseits sind auch die Löslichkeitsverhältnisse des Eisens und des Mangans, besonders ihr Verhalten gegen organische Säuren so verschieden, dass ceteris paribus die Umwandlung des Aggregatzustandes des in seinen vielen Verbindungsübergängen so lockeren Mangans durch eine zoochemische Flüssigkeit noch keineswegs auch schon eine chemische Umsetzung in der molekulären Anordnung des Eisens bedingt. Und so kann denn immerhin Mangan in der alkalischen Galle niedergeschlagen sein, ohne dass die in der Galle etwa gelösten Eisenatome durch eine blosse Attraktion auf die mannigfaltigen Concretionen jedesmal adglomerirt werden müssen.

Fassen wir ein Resumé über die physiologische Bedeutung des Mangans im Organismus, so lässt sich Folgendes sagen: Das Mangan, in Frankreich von Fourcroy und Vauquelin zuerst als ein, wenn auch nur gleichsam parasitischer Bestandtheil des menschlichen Organismus nachgewiesen, und zwar Anfangs nur in den Nägeln und Haaren, erhielt durch die rasch folgenden beharrlichen Forschungen berühmter Chemiker alsobald eine allgemeinere physiologisch-chemische Bedeutung, bis endlich Millon 1847 und an ihn sich anreihend Burin de Buisson 1853 in der Gazette medicale in Lyon und Hannon in Belgien diesem Metall eine förmliche Emanzipation in die Reihe der nothwendigen physiologischen Bestandtheile des Organismus verschaffen wollten. Man behauptete, das Mangan finde sich im Blute nur in den rothen Blutkörperchen, stellte Proportionszahlen für Eisen und Mangan in den mannigfaltigen Krankheitszuständen von Anaemie und

Chlorose bis zur allgemeinen Plethora auf. Burin de Buisson fand:

	Mangan.	Eisen.	
im normalen Blut . .	0,060	1,220	proc.
im Blut bei Plethora .	0,071	1,360	proc.
„ „ „ Chlorose .	0,025	0,500	proc.

und schien auf diese Entdeckungen hin eine fast spezifische Mangantherapie gründen zu wollen. Ich erinnere hier nur an die Beobachtungen, welche Petrequin in therapeutischer Hinsicht mit dem Mangan angestellt hat, sowie an die Rezepte Laurea's. Gestützt auf Hanno's Entdeckungen, welcher bei einem Skrophulösen, einem Tuberkulösen und mehreren Chlorotischen Verminderung des Mangans im Blute gefunden hatte, sowie auch frühere Versuche mit dem Paroxyd des Mangans, welche Gendrin, Brera und Jaques, wenn auch zur Zeit von ganz andern Hypothesen geleitet, angestellt hatten, zog derselbe bei den genannten Krankheiten Manganoxyde und Mangansalze in Gebrauch (S. Journ. des conn. med. chirurg. 1849). Die Erfolge dieser Therapie sind sicherlich noch problematisch. „Post hoc, ergo propter hoc!“?

Ueber den wirklichen Werth der Millon'schen Entdeckungen herrschen allenthalben Meinungsverschiedenheiten. Da übrigens die Ansichten Millon's, das Mangan sei ein beständiger integrirender Bestandtheil des thierischen Körpers, bis jetzt noch in keiner klassischen Physiologie ihre Vertretung gefunden haben, und selbst Robin und Verdeil dies Metall als zufälligen Körper im Blute aufführen, so scheint also diese physiologische Streitfrage ähnlich wie die über das normale Vorkommen von Kupfer und Blei immer noch vergebens auf eine bestätigende Entscheidung zu warten.

Prof. Glénard in Lyon war es hauptsächlich, welcher höchst sorgfältige Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt hat und fast durchaus zu negativen Resultaten gelangt ist, die er in der Gazette medicale de Lyon für 1848 mitgetheilt hat.

Gegenüber Millon's extremster Angabe (24 p.C. Mangan in der Blutasche) scheinen die eben berührten Untersuchungen Glénards freilich sehr herabstimmend auf die Zahlenverhältnisse des Mangans einzuwirken. Allein auch Glénard bei all seiner Vorsicht mag vielleicht dennoch durch irgend

einen an sich unbedeutenden Missgriff eine Fehlerquelle in der Bestimmung des Mangans haben einschleichen lassen. Bekanntlich hat das Mangan grosse Neigung bei Zusammenglühen mit kohlensauren Alkalien übermangansaure Salze zu bilden, und so kann es denn leicht gekommen sein, dass in einer alkalischen Asche das Mangan diese leicht lösliche Verbindung eingegangen hat, und dadurch, wie es in der That dem Freiherrn v. Bibra mit dem Eisen und mir mit Eisen und Mangan ergangen ist, sich in dem wässerigen Auszug der Asche gelöst hat. Da nun Glénard, wie er in seinem Berichte ausdrücklich erwähnt, die geglühte Asche zuerst durch Waschen von dem löslichen Salze befreit und dann erst in dem unlöslichen Rückstande nach Mangan geforscht hat, so ist es leicht denkbar, dass er, wie man zu sagen pflegt, das Kind mit dem Bade verschüttet hat. — Wier stehen also hier immer noch auf dem alten Fleck; und nichts ist natürlicher wie dies; denn so gut wie beim Kupfer und Blei, so können auch beim Mangan die mannigfaltigsten Verhältnisse zu seiner Aufnahme in den Organismus prädisponiren, wie z. B. Lebensbeschäftigung, Beschaffenheit des Bodens und in Folge dessen hauptsächlich der Cerealien, und vor Allem gewiss eisenhaltiges Trinkwasser, wie z. B. das würzburger Brunnenwasser. Zudem ist auch nicht zu vergessen, dass, wie sich dies bei der Chlorose recht deutlich zu erkennen gibt, eine gewisse Idiosynkrasie des Lymphsystems gegen das Eisen, eine Disposition der resorbirenden Wandungen zur Aufnahme von fremden deletären Körpern überhaupt wie z. B. auch für Quecksilber, ein plus oder minus im Mangangehalt des Organismus herbeiführen kann. — Uebrigens gilt das beim Kupfer und Blei Gesagte der Hauptsache nach auch für das Mangan; und wenn ich auch im Ganzen durchaus nicht geneigt bin, amphibiotische Monopole für das Thier- und Pflanzenreich zu vindiziren, indem es ja auch unter den Mineralien Amphibien gibt, d. h. Stoffe, welche normal sowohl im animalischen wie im vegetativen Organismus vorkommen; so glaube ich denn doch aus den bis dato feststehenden Erfahrungen über das Mangan die wohl begründete Ansicht aussprechen zu können, dass das Mangan mehr zufälliger, durch das Eisen mit in den Blutstrom eingeschmuggelter fremder Körper ist, welcher unter

gegebenen Umständen auf dem kürzesten Wege eliminirt wird; und sollte es doch eine funktionelle Bedeutung für den Stoffwechsel haben, so möchte ich ihm durchaus keine stellvertretende Rolle für das Eisen zuschreiben. Als Trabant des Eisens könnte es allenfalls ein adjuvans zu demselben, nie aber ein corrigens bilden. Selbst therapeutische Erfolge bei seiner Anwendung in der Chlorose beweisen noch nichts für die surrogative Wirkungsweise des Mangans, indem ja in neuester Zeit vielfache Experimente am Krankenbette gezeigt haben, dass andere Metallpräparate die Dienste des Eisens versehen können, somit die günstigen therapeutischen Erfolge wohl weniger von einer direkten Aufnahme des medikamentösen Eisens in die assimilative Sphäre der Organe, als vielmehr von einer Umstimmung der krankhaft alienirten Intestinalwände herzuleiten sei, wodurch dieselben zur Aufnahme des bisher verweigerten Eisengehalts der Nahrungsmittel wieder tauglich werden. Von einer vikarirenden Funktion des Mangans bei der Clorose kann also um so weniger die Sprache sein. — Nachträglich erlaube ich mir noch im Interesse derjenigen, die sich mit der Aufsuchung des Mangans befassen wollen, auf eine neue von Crum entdeckte Reaktion aufmerksam zu machen. Mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnte Salpersäure wird mit einigen Körnchen braunes Bleisuperoxyd ($Pb O^2$) bis nahe zum Sieden erhitzt. In diese heisse Flüssigkeit giesst man die vorher verdünnte, auf Mangan zu prüfende Lösung, die jedoch, wenn die Reaktion gelingen soll, vollkommen frei von Salzsäure sein muss. Die Entstehung einer intensiv purpurrothen Färbung zeigt die Gegenwart der geringsten Spuren von Mangan an. Dieses Phänomen beruht auf Bildung von Uebermangansäure. — Die weitere Verwerthung wie die meist salzsaure Beschaffenheit der von mir auf Mangan geprüften Flüssigkeiten machte mir die Anwendung dieser Reaktionsmethode für die vorliegende Arbeit nicht wohl rathsam.

Silber.

Malagoti, Durochet und Sarzeau wollen selbst Spuren von Silber im Blut eines Ochsen gefunden haben. Ebenso haben sie Silber im Meersalze, in der Salzsäure, der

Soda und verschiedenen Landpflanzen nachgewiesen. Dieser letztere Umstand könnte allerdings die Aufnahme von Silber in den Kreislauf durch die Nahrungsmittel erklären. Zugleich ist aber auch der Verdacht auf absolute Reinheit der angewandten Reagentien schwer zu unterdrücken. Näheres über diese Entdeckung s. Compt. rend. de l'Academie Tom. XXIX. 1850.

Diese Mittheilungen haben auch mich veranlasst, bei meinen Analysen der Drüsen einige Male in der durch Salzsäure niedergeschlagenen Kieselsäure auf Silber zu reagiren, indem ich den gesammten Niederschlag nach dem Verjagen der Salzsäure löste und mit Schwefelwasserstoff auf Silber prüfte. Selbst Härings-Eingeweide prüfte ich zwei Mal auf dieses Metall; erhielt jedoch stets negative Resultate.

Kupfer und Blei.

Die Kupferfrage in der Physiologie knüpft sich vorzüglich an den Namen Orfila, weil dieser im Jahre 1838 die kühne Behauptung aufstellte, Kupfer sei ein integrirender Bestandtheil des menschlichen Körpers, eine Behauptung, welche inzwischen häufige Vertheidigungen und noch häufigere Oppositionen hervorgerufen hat. Orfila stützte seine Ansicht auf die Resultate seiner zoochemischen Analysen, wobei er die frisch ansgepresste und ausgekochte Flüssigkeit der Organe und die Organasche gesondert behandelt hatte; indem er dem in der Asche gefundenen Kupferantheil eine engere, gleichsam organische Verbindung mit den Thierstoffen zuschrieb, von dem in der Parenchymflüssigkeit vorhandenen Antheil Kupfer dagegen eine bloss zufällige oder absichtliche anormale Aufnahme in den Organismus und Gegenwart in den Geweben annahm (Cf. H. Rose's Theorie über die teleoxydischen, anoxydischen und meroxydischen Körper). Erwägt man nur, dass die im Verhältniss zu der verschwindend kleinen Quantität Kupfer so enorme Menge organischer Stoffe überhaupt und besonders solcher Gewebstheile, welche einen zur mechanischen Einhüllung geeigneten Cohäsionszustand besitzen, wie Casein, Fibrin und ähnliche Stoffe durch ihre Gerinnungsfähigkeit und Klebrigkeit trotz dem sorgfältigsten Auskochen und Auswaschen immer noch eine gewisse Portion

der Kupfer- und überhaupt Metallmoleküle zurückhalten können, so wird man die Haltlosigkeit der von Orfila aufgestellten Prinzipien anerkennen müssen.

Uebrigens ist durch zahlreiche Analysen berühmter Chemiker wie Sarceau, Hervy, Devergie, Lefortier, Millon das *natürliche,* nicht aber das normale Vorkommen des Kupfers im menschlichen Körper hinlänglich dargethan; die noch obschwebende Frage kann demzufolge dahin modifizirt werden, ob die Gegenwart von Kupfer in den verschiedenen Körpertheilen konstant und die Quantität desselben bestimmt proportionirt sei, ob Kupfer zu irgend einem physiologischen Prozess als nothwendig, oder vielmehr nicht nur als indifferent, sondern sogar als absolut deletär zu betrachten sei.

Wohl könnte der Parallelismus zwischen Kupfer und Eisengehalt verschiedener Thierklassen auf der einen, und der blauen oder rothen Blutfarbe auf der anderen Seite, sowie die hieran sich knüpfenden physiologischen Konsequenzen die Vermuthung aufkommen lassen, das Kupfer sei der Gewebs- und Organenformation auch im menschlichen Körper nicht so ganz fremd, sondern betheilige sich wahrscheinlich an irgend einen wenn auch noch so mikrochemischen Vorgang. Eine etwas starke Phantasie und hömoiopathische Starkgläubigkeit könnte sich freilich aus dem gleichzeitigen Vorkommen von Kupfer und Blei im Organismus eine Art elektrochemischer Batterie konstruiren, welche auf mikrodynamischem Wege wer weiss welchen Einfluss auf die thierische Stoffmetamorphose ausüben könnte; allein wie weit eine solche subtile Auffassungsweise des in neuester Zeit sprichwörtlich gewordenen ewigen Zusammenhanges zwischen Stoff und Kraft über den natürlichen Gesichtskreis einer rationellen Physiologie hinausliegen würde, braucht nicht erst erwiesen zu werden. Eine unersetzlich nothwendige Betheiligung an die Plastizitätsbildung wird man doch wohl auch dem nur so spärlich vorhandenen Metall nicht zuschreiben wollen, indem ja die Phosphate diese Rolle so vorherrschend erfüllen, dass die Wirkungsfähigkeit des Kupfers in den Hintergrund treten müsste, selbst wenn dasselbe einer physiologischen Rolle vermöge seiner chemischen Eigenschaften gewachsen wäre. Ein gewisser Antheil

an Pigmentbildung pathologischer Gebilde ist häufig unzweifelhaft, was ich ganz besonders durch die vergleichende Untersuchung verschiedenartig formirter und pigmentirter Gallensteine aus der Sammlung des Hrn. Prof. Virchow bestätigt gefunden habe; und dem Kupfer liesse sich sicherlich eine noch weiter ausgedehnte Wirksamkeit im Thierkörper zuschreiben, wenn sein Vorkommen wirklich konstant und massenhafter wäre. Allein die Thatsachen, dass Auktoritäten wie Melsens, Danger und Flandin durch zahlreiche Untersuchungen das beständige Vorkommen dieses Metalls im Organismus unwiderleglich negirt haben, dass ferner sein Vorhandensein sich häufig wenigstens vorwiegend auf die Sekretions- resp. theilweise Exkretionsorgane wie Leber beschränkt, dann dass das Kupfer in der Milz, welche doch stets mit dem Träger aller physiologischen Materialien, dem normalen Blute unverhältnissmässig stark durchtränkt ist, so äusserst selten, fast nie als Depositum, sondern höchstens vielleicht als Passant auf dem Wege zu den Sekretionsorganen nachgewiesen wurde; diese Thatsachen lassen gegründete Zweifel an die Wahrscheinlichkeit der diktatorischen Behauptung Orfila's, dass das Kupfer mit physiologischer Gleichmässigkeit, oder teleologisch gesprochen mit Rücksicht auf die Funktion der Organe in denselben vertheilt sei. Uebrigens beweis't das blosse Auffinden der Metalle, selbst wenn es konstant wäre, in den Organen für die Stellung derselben gegenüber den Organfunktionen noch sehr wenig; wenn nicht zugleich ihr physiologischer Zusammenhang auf dem Wege des Experiments oder wenigstens durch Induktion nachgewiesen ist. Wenn wir so z. B. die Knochen eines Vogels mit Färberöthe tingirt finden, so ist damit durchaus noch nicht die normale Existenz dieses Farbstoffes im Knochen dieses Thieres dargethan; wir wissen nur, dass ihnen dieser für die Thierphysiologie unverwerthbare Stoff absichtlich oder zufällig durch Vermittlung der Nahrungsstoffe einverleibt worden ist. Aehnlich ist das Verhältniss des Kupfers und sonstiger Schwermetalle zum Organismus wenigstens der höheren Thiere. Ihre Gegenwart im Thiergewebe beweis't eben nur, dass sie in gelös'tem, imbibitionsfähigen Zustande in's Bereich der aufsaugenden Gefässe des Nutritionskanals gelangt sind und auf *natürlichem,*

physiologischen, nicht aber auf *normalem* Wege in den Kreislauf mit hinübergerissen worden sind. Die Gelegenheit zu dieser fremdartigen Einwanderung heterogener Stoffe ist nun allerdings oft reichlich geboten sowohl gemeinsam für Menschen und Thiere je nach den Territorialverhältnissen eines Distriktes, als auch für Menschen und Hausthiere ausschliesslich in den häuslichen Einrichtungen durch metallene Küchengeräthschaften oder durch gewerbliche Beschäftigungen in Fabriken und Werkstätten. Für letztere Veranlassung sprechen die häufigen chronischen Kupfer- und Bleiintoxikationen, für erstere die Entdeckungen Deschamps', welcher in sehr vielen Gebirgsarten, in der Liasformation, im Ackerboden, den Pflanzen, sowie in thierischen Organismen, Kupfer nachgewiesen hat, sowie die Auffindung des Kupfers im Getraide durch Girardin. Deschamps ist der Ansicht, die Ueberführung des Kupfers aus dem Ackerboden in die Pflanzen geschehe durch Verwandlung des im verwitterten Schwefelkies gebotenen Kupfers in kohlensaures Oxyd, welches durch seine Löslichkeit in kohlens. Ammon., das im Ackerboden reichlich vorhanden ist, von den Vegetabilien mit Leichtigkeit absorbirt werden kann. — Die Präkautelen, welche Deschamps bei seinen Untersuchungen genommen, indem er sogar das Filtrirpapier und sämmtliche Reagentien und Geräthschaften zuvor auf Kupfer prüfte, sowie die von ihm befolgte Methode lassen keinen Zweifel über die Zuverlässigkeit seiner Mittheilungen.

Dieselben Autoritäten, welche das Kupfer in den thierischen Organismus eingebürgert wissen wollen, wünschen dem Blei eine ähnliche Stelle in organischen Geweben anweisen zu können. So Sarceau, Hervy, Devergi, Lefortier und Orfila, welche Blei sowohl wie Kupfer in verschiedenen Theilen des Körpers gefunden und als normale Bestandtheile aller Weichtheile und des Blutes angesehen haben wollen Auch Follin und Laneaux und M. I. Barse behaupten, in Spitalleichen Blei und Kupfer nachgewiesen zu haben. Aus all diesen Untersuchungen folgt übrigens soviel, als auch aus den Experimenten Phillips', welcher fand, Kupferoxyd, welches man an die Wurzeln einer jungen Pappel ge-

gossen, derart in die Substanz des Baumes aufgesogen wurde, dass sich beim Abschneiden eines Zweiges die Messerklinge in der Breite des Zweigsdurchschnitts mit Kupfer bedeckte. Aus beiden Thatsachen und Sausure's Versuchen geht hervor, dass sowohl thierische Organismen, denen man fremdartige Mineralsubstanzen zur Nahrung mischt, als auch Vegetabilien, die man mit Minerallösungen tränkt, diese giftigen Stoffe in ihre Gewebe aufnehmen und beherbergen können, ohne dass dadurch erhebliche Störungen der Lebensverrichtungen und der Vegetation hervorgerufen werden. Dass übrigens, wie Devergie im Journ. des conn. medic. 1844 Dcbr. richtig bemerkt, die Sättigungsfähigkeit der Organe für alle Giftstoffe ihre Grenzen habe, über welche hinaus der Proportionsgehalt an diesen Stoffen und sei er noch so klein, als pathologisch und nach Umständen als tödtlich zu betrachten sei, ergibt sich aus Devergie's und Guibourt's Untersuchungen von Leichenorganen, welche von den an chronischer Bleivergiftung Verstorbenen genommen wurden. Proportional den vitalen Störungen waren die materiellen Ablagerungen in den Leichen. Auch Cozzi fand Blei im Blutserum eines an Bleikolik verstorbenen, Heller und v. Gorup-Besanez in der Galle eines solchen Individuums. Der Einfluss der Bleiablagerungen auf den Vitalismus unterscheidet sich übrigens bloss durch den Grad der Heftigkeit; die corrodirende Wirkung dieses Metalls auf thierische Gewebe bleibt sich stets gleich, sei es dass dasselbe dem Fötus durch die Umbilicalgefäse oder dem Erwachsenen direkt durch den Verdauungsapparat zugeführt wird, sei es dass es beim Phthisiker als Plumbum aceticum sich in die Gewebe verliert, oder als organischsaures Bleipräparat beim Maler durch Vermittlung des Magensaftes den Weg zu den Organen und in die Sekrete findet. Wenn sich auch nicht in diesen Fällen ähnlich wie beim Durchschneiden des Pappelzweiges, bei einer Amputation das Messer mit Kupfer beschützen würde, so ist doch die wirkliche Anwesenheit des Bleies ausser Zweifel, und diese Gegenwart selbst ist stets anormal, sei es nun, dass das Metall in flüssiger Form die Gewebe durchtränkt, oder dass es als Musketkugel, eingehüllt in dem Schenkelgewebe eines Invaliden, seine corrodirende Wirkung entfaltet.

Inhalts-Verzeichniss.

Druckfehler.

Seite 1 Zeile 10 von unten „Cramer" statt Clamer.
„ 1 „ 5 „ „ „Natron — Serum" statt Natron-Serum;
Seite 40 an der Ueberschrift streiche III.

